ORSAY
Série A,
N° d'ordre :
1034

THÈSE

PRESENTEE

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

PAR

Jean-Pierre TURBIL

SUJET DE LA THESE : Contribution à la connaissance des diagrammes fer-germanium et fer-germanium-silicium. Application à l'élaboration de tôles magnétiques.

Soutenue le 4 ~~novembre~~ décembre 1972 devant la Commission d'examen

MM. A. MICHEL — Président

J. TALBOT
J. MONTUELLE — Examinateurs

ORSAY
Série A,
N° d'ordre :

THÈSE

PRESENTEE

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

PAR

Jean-Pierre TURBIL

SUJET DE LA THESE : Contribution à la connaissance des diagrammes fer-germanium et fer-germanium-silicium. Application à l'élaboration de tôles magnétiques.

Soutenue le novembre 1972 devant la Commission d'examen

MM. A. MICHEL — Président

J. TALBOT, J. MONTUELLE — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions Monsieur le Professeur André MICHEL, Professeur de l'Université Paris XI, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il nous a témoigné tout au long de notre travail et sur le plan humain, et pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre Jury de Thèse.

Monsieur le Professeur Jean TALBOT , Professeur de l'Université Paris VI, nous a fait l'honneur d'accepter de participer à notre Jury. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

Monsieur Jean MONTUELLE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., nous a permis d'utiliser ses appareils et nous a conseillé lors de notre étude métallurgique. Nous voudrions le remercier vivement de son aide et d'avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous souhaiterions remercier Monsieur Paul POIX, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour son accueil et le soutien qu'il nous a apporté au cours de notre travail.

La collaboration de Messieurs WOZEK , BERNIER et MASSARD nous a été très précieuse ; nous aimerions les associer à ces remerciements ainsi que l'ensemble de nos collègues.

Nous voudrions remercier Messieurs RONDOT et BOMBARD, du C.E.C.M., de leur aide amicale et efficace.

Madame KAPLAN a contribué à la réalisation de ce mémoire, nous l'en remercions.

A mes parents

Témoignage de reconnaissance

A ma femme

Témoignage d'affection

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES - METHODES DE PREPARATION ET D'ETUDE	2
I. Données bibliographiques	"
II. Méthode de préparation des échantillons	3
III. Méthodes d'étude	4
1. Etude structurale par diffraction X	"
a) Analyse qualitative	"
b) Analyse quantitative	5
2. Détermination de la température de Curie ferromagnétique	6
3. Mesure de la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique	8
CHAPITRE II : COMPLEMENTS A L'ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-GERMANIUM	12
I. Etude de la solution solide de germanium dans le fer	"
1. Préparation et traitements thermiques des alliages	"
2. Etude cristallographique	13
A. Qualitative	"
a) Echantillons bruts de préparation	"
b) Echantillons trempés de différentes températures	"
B. Quantitative	16
3. Etude magnétique	20
4. Discussion des résultats	26
II. Etude des phases de formule Fe_3Ge	28
1. Etude de la forme hexagonale haute température	29
2. Etude de la forme cubique basse température	30
3. Comparaison entre les deux formes de Fe_3Ge	34
III. Conclusion	36

Page

CHAPITRE III : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE FER-GERMANIUM-SILICIUM 40

1. Préparation des alliages "
2. Etude cristallographique 41
3. Etude thermomagnétique 46
4. Conclusion 49

CHAPITRE IV : PREPARATION ET ETUDE DE TOLES FER-GERMANIUM ET FER-GERMANIUM-SILICIUM 50

I. Techniques expérimentales "
1. Four à recuit "
2. Techniques analytiques 52
a) Dosage du germanium "
b) Dosage du silicium 55
c) Dosage du carbone 56
3. Appareil de mesures magnétiques 57
a) Détermination de la courbe de première aimantation 59
b) Détermination du cycle d'hystérésis 60
4. Mesure des densités 62
5. Mesure de la résistivité électrique 64

II. Etude de tôles fer-germanium obtenues par fusion 64
1. Préparation des tôles "
a) Fusion de l'alliage "
b) Laminage et recuits 65
2. Propriétés physiques des tôles fer-germanium 66

III. Etude de tôles fer-germanium obtenues par frittage 73
1. Préparation des tôles "
2. Propriétés physiques des tôles fer-germanium 74

IV. Etude de tôles fer-germanium-silicium obtenues par frittage 79
1. Préparation des tôles "
2. Propriétés physiques des tôles fer-germanium-silicium "

Page

V. Comparaison des caractéristiques des tôles frittées et des tôles fondues 82

VI. Conclusion 83

Bibliographie 84

INTRODUCTION

Le laboratoire de Chimie Minérale du Centre d'Orsay étudie depuis plusieurs années la structure et les propriétés physiques de composés semi-métalliques formés d'un métal de transition et d'un métalloïde des deuxième , troisième ou quatrième groupes.

Des études ont été notamment menées sur les phases que constitue le fer avec le silicium et le germanium. En développant ces recherches nous avons repris ces études et complété les connaissances acquises sur les phases constituées de fer et de germanium (jusqu'à 25 % at. Ge). Nous avons aussi étudié la solution solide Fe-Ge-Si , notamment les propriétés magnétiques , ce qui nous a amené à envisager des applications à la fabrication de tôles pour transformateur.

La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a fait l'honneur de s'intéresser à notre travail et nous a apporté son aide pour le mener à bien : nous lui exprimons nos plus vifs remerciements. Par la suite , une coopération avec les Forges Creusot-Loire , par l'intermédiaire du centre de recherches d'Imphy, a permis de développer la recherche sur ce sujet, dans deux directions complémentaires : le centre d'Imphy étudiant les caractéristiques de tôles fer-germanium et fer-germanium-silicium obtenues par fusion, alors que nous nous penchions sur les propriétés de tôles identiques mais élaborées par frittage, cette méthode de préparation étant mieux adaptée à nos moyens de recherche.

Dans un premier chapitre, après un bref rappel bibliographique, nous exposerons les méthodes de préparation et d'étude employées.

Le second chapitre apportera des compléments à la connaissance du diagramme d'état fer-germanium , dans la zone de composition allant de 0 à 25% at. de germanium.

Le diagramme ternaire fer-germanium-silicium sera étudié de 0 à 25% at. (Si + Ge) dans le troisième chapitre.

Le quatrième présentera les préparations et les propriétés physiques de tôles fer-germanium et fer-germanium-silicium.

CHAPITRE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

METHODES DE PREPARATION ET D'ETUDE

I. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Les premières données sur le diagramme d'équilibre du système fer-germanium (1 à 5), ont été rassemblées dans le livre de Hansen et Anderko (6). Elles ont été complétées ces dernières années par les recherches de Shtol'ts et col. (7) , de Lecocq (8) et de Chessin et col. (9). Dans la zone qui nous intéresse , qui s'étend de 0 à 25 % at. Ge, les données acquises lors du commencement de notre étude , étaient les suivantes :

1. Le fer donne avec le germanium , une solution solide dont la limite se situe à 19 % at. Ge (8). Le paramètre cristallin de la solution solide varie linéairement en fonction de la teneur en germanium jusqu'à 12 % at. Ge, puis reste constant au-delà de cette teneur (9). Lecocq (8) est le seul à signaler l'existence d'une surstructure entre 12 et 19 % at. Ge.

2. A 25% at. Ge , se manifeste une phase ferromagnétique , de formule Fe_3Ge , de structure $D0_{19}$-$P6_3/mmc$, de paramètres a = 5,162 Å , c = 4,207 Å et de température de Curie 365° C (8).

Les phases à base de fer et de germanium ont suscité d'autres recherches plus appliquées. En effet, Inokuma (10) a montré que des noyaux d'alliage fer-germanium, constituaient des matériaux magnétiquement doux , présentant des caractéristiques intéressantes. Jaffee et col. (11) ont proposé un alliage Fe-Ge-Si à 2,1 % Si et 0,5 % Ge , qui posséderait certains avantages vis-à-vis de tôles de fer-silicium utilisées habituellement.

Ce sont là les raisons qui nous ont conduit à aborder dans notre

...

travail les deux points particuliers suivants :

- étude aussi complète que possible de la solution solide α Fe-Ge pour préciser le caractère de la transformation ordre-désordre et les particularités de la solution solide ordonnée, spécialement déterminer sa limite en fonction de la température.
- étude approfondie des propriétés de la solution solide α Fe-Ge-Si, afin de les comparer à celles de la solution solide α Fe-Si, qui constitue les tôles au silicium.

II. METHODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous n'exposerons, dans ce paragraphe, que le mode de préparation des alliages destinés à l'étude des diagrammes d'équilibre fer-germanium et fer-germanium-silicium. Les méthodes d'élaboration des tôles seront présentées dans le chapitre consacré à l'étude de ces dernières.

La plupart des auteurs ont préparé leurs échantillons par fusion sous vide ou en atmosphère d'argon, fusion suivie de recuits d'homogénéisation en tubes de silice scellés sous vide. Etant donné le bas point de fusion du germanium (943°) et sa forte tension de vapeur, tout traitement sous vide à haute température entraîne une perte notable de germanium par sublimation.

Il nous a donc semblé préférable d'opérer par diffusion dans l'état solide, à des températures assez éloignées de la température de fusion du fer. De cette manière, l'erreur sur la composition est négligeable.

Les matériaux de départ sont tous pris à l'état de poudre fine. Le fer de pureté 99,9 %, provient des laboratoires Light. C'est du fer excarbonyle très fin : la taille moyenne des grains est de l'ordre de 5 μ. Un cliché de rayons X, surexposé, permet de s'assurer de l'absence de raies d'oxydes. Dans le cas où elles apparaîtraient, une réduction par l'hydrogène à une température voisine de 400°C, suffit pour éliminer toutes traces d'oxyde. Un broyage est ensuite nécessaire ; le fer se réduit facilement en poudre malgré un début de frittage, à condition de ne pas dépasser la température de 400° lors du traitement par l'hydrogène.

...

Le germanium de pureté 99,9% a été fourni par une société belge de Hoboken. Il est indispensable de le réduire vers 650°C sous hydrogène, avant de l'utiliser. Il s'oxyde à l'air et doit être conservé par petites quantités en ampoules de pyrex scellées sous vide. La réduction ne produit pas de frittage notable.

Le silicium, préparé par les laboratoires Light, de pureté 99,98 % est extrêmement fin, ce qui facilite sa diffusion dans le fer.

Les éléments sont mélangés intimement dans les proportions désirées, à l'aide d'un mélangeur électrique. Le mélange est ensuite placé dans un tube de silice transparente, scellé sous vide primaire. Un premier recuit à 600°C est appliqué pendant quatre jours ; la diffusion est ensuite achevée à différentes températures selon les produits. Après le recuit final, terminé le plus souvent par une trempe à l'eau, les échantillons sont, selon leur fragilité, soit broyés et réduits en poudre, soit usinés à la fraiseuse de façon à dresser une face plane. Un dernier recuit de quelques heures fait disparaître les effets de l'écrouissage, permettant ainsi, par la suite d'obtenir des raies de diffraction X, fines et bien définies.

III. METHODES D'ETUDE

1. Etude structurale par diffraction X

a) Analyse qualitative

Les clichés de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un dictyobloc de la Compagnie Générale de Radiologie. Les deux Chambres Seeman-Bohlin ont été montées pour travailler, l'une par transmission et l'autre par réflexion, ce qui permet de couvrir toute l'étendue du spectre. Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cobalt (λ de $K\alpha_1$ = 1,7889 Å), sélectionné par un monochromateur à lame de quartz courbe, car c'est cette radiation qui convenait le mieux aux éléments à analyser.

Les clichés obtenus sont d'une très bonne définition ; ils ont permis de :

- vérifier la pureté des alliages par l'absence de raies parasites, leur homogénéité par la finesse des raies ;

- juger de l'état de recristallisation des produits, par l'aspect des raies de diffraction ;

...

- déterminer les limites des phases en composition et en température.

b) Analyse quantitative

La détermination précise des paramètres cristallographiques et les mesures d'intensité des raies de diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips, en utilisant la radiation du cobalt, filtrée par une feuille de fer. La précision obtenue sur les paramètres est de 0,001 Å. Les intensités, mesurées avec un compteur proportionnel, sont comparées aux intensités théoriques, calculées au moyen de la formule suivante :

$I_{hkl} = F^2_{hkl} . n . (LP) . D$, dans laquelle :

- I_{hkl} est l'intensité du plan d'indices de Miller h, k et l
- F_{hkl} est le facteur de structure de ce plan, qui a pour expression $F_{hkl} = \sum f_j . e \left[- 2 \ i(hx_j + ky_j + lz_j) \right]$

où f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j. Ce facteur a une expression complexe qui permet de corriger l'effet de dispersion qui se produit lorsque la fréquence du rayonnement incident est proche de la fréquence de la discontinuité d'absorption K de l'atome j.

$$f_j = f_0 + \Delta f' + i . \Delta f'' \qquad \text{ou bien}$$

$$\left| f_j \right| = f_0 + \Delta f' + \frac{1}{2} \frac{\Delta f''^2}{f_0 + \Delta f'}$$

f_0 est donné dans les tables internationales de cristallographie (12), en fonction de sin θ/λ ; $\Delta f'$ et $\Delta f''$, pour la radiation du cobalt, ont été calculés par Cooper (13) en fonction de sin θ/λ.

- n est le facteur de multiplicité des plans (hkl), c'est-à-dire le nombre de plans équivalents
- LP facteur de Lorentz et de Polarisation, permet de tenir compte de la géométrie du montage. Pour le montage Debye-Scherrer utilisé, par réflexion et sans monochromateur, le facteur de Lorentz et de Polarisation prend la forme $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta . \cos \theta}$ dans laquelle θ est l'angle de diffraction

...

- D le facteur de Debye, permet de faire intervenir l'agitation thermique qui affaiblit d'autant plus l'intensité des raies de diffraction , que l'angle de diffraction est plus grand. Nous l'emploierons sous la forme :

$$D = e^{\left[-2B.\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right]}$$

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un programme soit en langage Fortran avec l'UNIVAC 1108, soit en langage PAF avec la calculatrice CAB 500. Ils nous ont permis de déterminer la structure de la phase Fe_3Ge basse température et le paramètre de position des atomes de fer dans la phase Fe_3Ge haute température.

2. Détermination de la température de Curie ferromagnétique

Nous avons construit un appareil (fig. 1 page 7) qui permet de déterminer le point de Curie d'un alliage ferromagnétique, s'il se situe dans une zone allant jusqu'à 1000° C.

L'échantillon d'un poids de l'ordre de 150 mg, scellé en ampoule de silice, sous vide, est introduit dans une nacelle en silice ; cette nacelle est rendue solidaire du noyau de fer doux d'un capteur de déplacement. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un four vertical, possédant une zone homogène de température de 5 cm ; il subit l'influence d'un aimant permanent développant un champ de quelques centaines d'oersteds. Un thermocouple nickel chrome-nickel allié, placé juste au-dessous de la nacelle et dont la tête est coiffée d'un tube de silice, de façon à la placer dans les mêmes conditions que l'échantillon , permet l'enregistrement de la température.

Au début de l'expérience, l'échantillon ferromagnétique est attiré par l'aimant, ce qui engendre un déplacement du noyau entre les bobines du transformateur différentiel du capteur, donc crée une différence de potentiel qui est enregistrée simultanément avec la température. Le four est alors branché et la température augmente suivant un programme choisi. A l'approche du point de Curie, l'aimantation de l'échantillon décroît puis s'annule, annulant en même temps la différence de potentiel . Au refroidissement, le phénomène inverse se produit.

Thermomagnétomètre

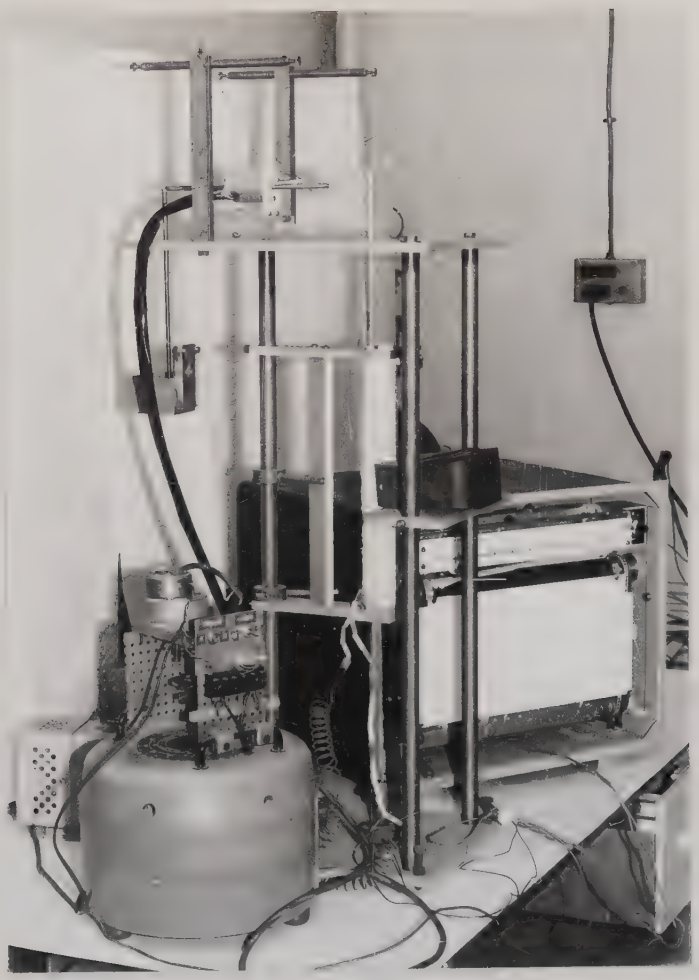


Fig 1

- La forme de la courbe au moment du point de Curie permet de juger de l'homogénéité.
- La réversibilité montre qu'il n'y a pas d'évolution du produit au chauffage jusqu'à la température maximum atteinte.
- L'unicité du point de Curie montre qu'il n'y a pas d'autre phase ferro ou ferrimagnétique.
- La valeur du point de Curie montre si la phase est pure, à condition de connaître la température de Curie de la phase pure.

La température de Curie est déterminée comme le montre la fig. 2 page 9.

L'enregistreur, X_1X_2, Elliott-Automation, a été pourvu, à notre demande, d'un système de "loupe électronique" qui permet de "dilater" l'échelle des températures de façon à obtenir 200°C pour toute la largeur du diagramme , et ceci à partir d'un seuil qui peut être fixé arbitrairement entre 0 et 800°C. Dans ces conditions, un millimètre correspond à un degré, et le point de Curie peut être déterminé avec une précision de $\pm$ 2°. L'écart constaté entre les valeurs de point de Curie obtenues au chauffage et au refroidissement, n'excède pas 2° pour des produits bien définis. Nous avons vérifié la reproductibilité des résultats d'une manipulation à l'autre en examinant chaque fois un échantillon de fer pur.

3. Mesure de la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique

Elle est effectuée selon la méthode de Faraday qui utilise l'action d'un champ magnétique non uniforme. Une substance de masse m_1 , placée dans un champ magnétique H, acquiert un moment magnétique M_1 donné par la formule :

$$M_1 = m_1 . \chi_1 . H$$

dans laquelle χ_1 est la susceptibilité massique de la substance.

Si l'échantillon est soumis à l'influence d'un gradient de champ $\frac{\overrightarrow{dH}}{dx}$, il est attiré vers les champs croissants , s'il est paramagnétique, par une force $\overrightarrow{F_1} = m_1 . \chi_1 . \overrightarrow{H} . \frac{\overrightarrow{dH}}{dx}$ (1).

...

Détermination de la température de Curie ferromagnétique d'un alliage

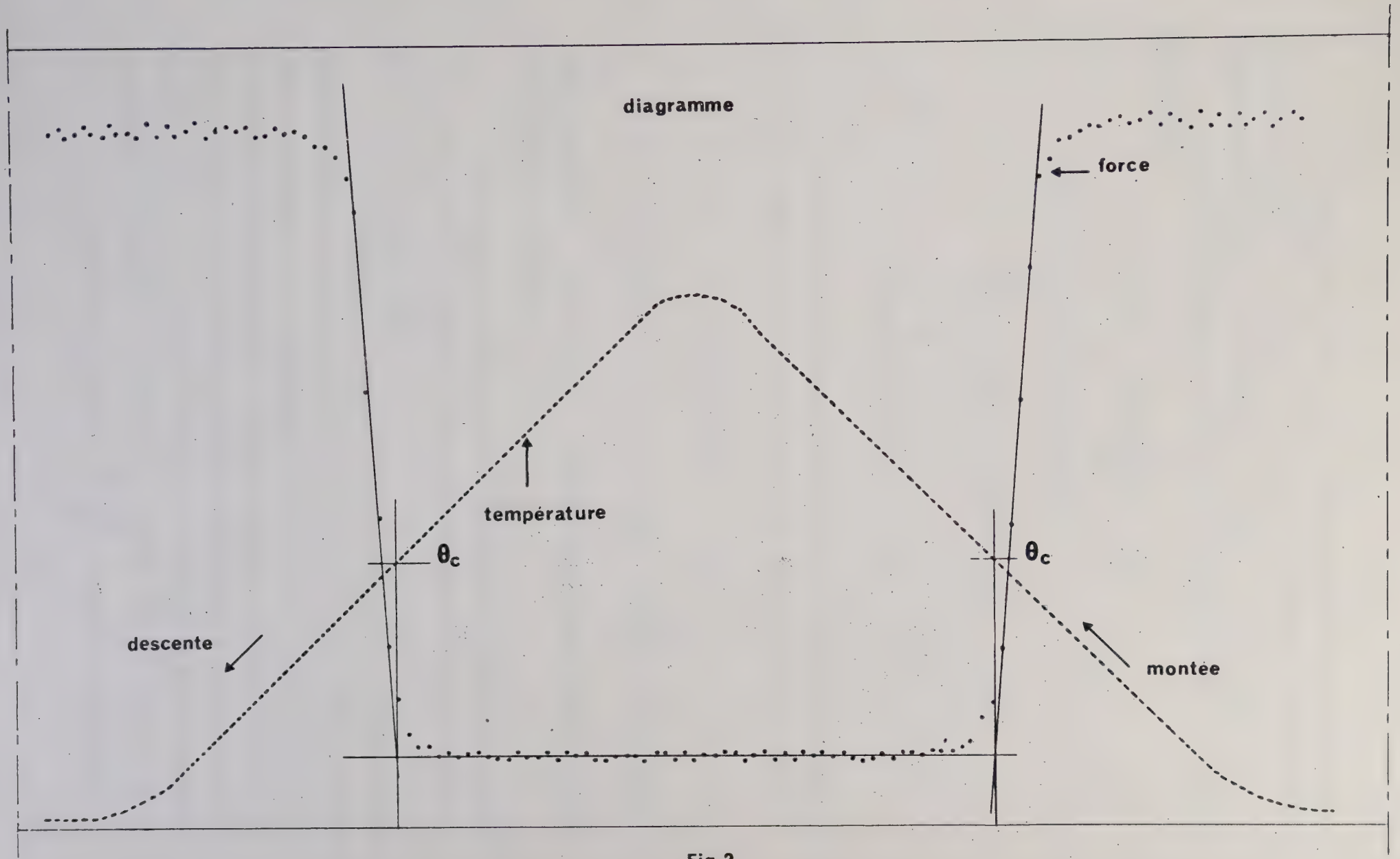


Fig 2

La détermination de χ_1 se fait par référence à un étalon, placé dans les mêmes conditions de champ magnétique, le pyrophosphate de manganèse, dont la susceptibilité est connue avec précision.

Soit $\overrightarrow{F_2}$ la force que subit l'étalon de masse m_2 et de susceptibilité χ_2 :

$$\overrightarrow{F_2} = m_2 . \chi_2 . \overrightarrow{H} . \frac{\overrightarrow{dH}}{dx} \qquad (2)$$

En faisant le rapport des forces :

$$\frac{\overrightarrow{F_1}}{\overrightarrow{F_2}} = \frac{m_1 . \chi_1}{m_2 . \chi_2} \text{ , on obtient } \chi_1$$

$$\chi_1 = \frac{\overrightarrow{F_1} . m_2}{\overrightarrow{F_2} . m_1} \chi_2 \qquad (3)$$

Les forces étant proportionnelles à des différences de potentiel V_1 et V_2, comme nous le verrons plus loin, la formule (3) s'écrit :

$$\chi_1 = \frac{V_1 . m_2}{V_2 . m_1} \chi_2 \qquad (4)$$

V_2, m_2, χ_2 étant connus, nous pouvons poser $\frac{m_2 . \chi_2}{V_2} = k$ et l'expression (4) devient : $\chi_1 = k . \frac{V_1}{m_1}$, le coefficient k étant appelé constante d'étalonnage de l'appareil.

Cet appareil de mesure a été construit dans sa version définitive par MM. Wozek et Bernier, et dérive de l'appareil mis au point par MM. Poix et Bernier (14).

L'échantillon est solidaire d'une tige de silice verticale dont la partie supérieure est liée au noyau d'un transformateur différentiel et à un noyau aimanté soumis à l'action d'une bobine dite de rappel. Il est placé à l'intérieur d'un four vertical et subit l'action du champ produit par un électro-aimant dont les pièces polaires sont taillées suivant un profil de Weiss modifié, ce qui permet d'obtenir une zone de 12 mm dans laquelle le gradient de champ est homogène. Le produit $\overrightarrow{H} . \frac{\overrightarrow{dH}}{dx}$ vaut 23.10^4 oe^2/m

Afin d'assurer un produit $\overrightarrow{H} . \frac{\overrightarrow{dH}}{dx}$ constant, l'échantillon,

...

déplacé par l'action du champ magnétique, est ramené à la position d'équilibre qu'il occupe en l'absence de champ, par l'action d'un courant électrique variable, parcourant la bobine de rappel. Ce courant développe aux bornes d'une résistance étalon, placée en série avec la bobine de rappel, une différence de potentiel proportionnelle à la force d'attraction magnétique.

La susceptibilité expérimentale doit être corrigée de la susceptibilité diamagnétique de la nacelle de silice et des éléments constitutifs de l'alliage.

Un calcul d'erreur montre que la précision relative sur χ at. peut être évaluée à 2 %, ce qui entraîne une erreur relative de 1 % pour la constante de Curie intervenant dans la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} .$$

...

CHAPITRE II

COMPLEMENTS A L'ETUDE

DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-GERMANIUM

I. ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE DE GERMANIUM DANS LE FER α

En étudiant la solution solide αFe-Ge, Lecocq (8) a constaté que le germanium se substitue au fer, dans le réseau cubique centré, et qu'au delà de la teneur de 12 % at. Ge, il apparaît, sur les clichés de diffraction X, des raies supplémentaires. Il explique ce phénomène par la création d'un ordre structural et propose trois modèles de surstructures, suivant le taux de substitution, en transposant les travaux de Fallot (15) sur le diagramme d'équilibre fer-silicium. Le spectre de rayons X de la solution solide ordonnée, s'indexe dans une maille cubique de paramètre a_o double de celui de la solution solide désordonnée.

Dans le but d'étudier la limite de la zone ordonnée dans la solution solide, en fonction de la température, des alliages fer-germanium dont la teneur en germanium varie de 0 à 26 % at. Ge, de 0,5 en 0,5 %, ont été préparés.

1. Préparation et traitements thermiques des alliages

a) Préparation

Les échantillons ont été réalisés comme il a été dit dans le premier chapitre. Après un premier recuit effectué à 500° C pendant une semaine, les tubes de silice sont ouverts, les produits réduits en poudre ou usinés, selon leur fragilité, afin qu'ils puissent servir d'échantillons pour les déterminations aux rayons X. Replacés en tubes de silice, ils sont recuits une semaine à 500° C, puis refroidis.

b) Températures de trempe

Le but de ce traitement est de communiquer aux divers échantillons l'état structural d'équilibre à une température donnée. C'est pourquoi, pour chaque teneur, après un chauffage à 500°, 600°, 700°, 800°,

...

900°, 1000° et 1100° C, l'échantillon est trempé de la température de recuit dans un bain à 20°. Ces échantillons sont soumis à l'analyse aux rayons X.

c) Traitements de contrôle

Les échantillons trempés sont ensuite recuits à 800°, puis refroidis lentement à la vitesse de 5°/h jusqu'à la température ambiante. L'examen aux rayons X permet de contrôler les traitements de trempe dans le sens que, pour une même composition, l'état structural doit être identique ; paramètre, présence de la surstructure.

2. Etude cristallographique

A. Qualitative

a) Echantillons bruts de préparation

Les clichés des alliages bruts de préparation montrent les faits suivants : jusqu'à 10, 5 % at. Ge, seules les raies caractéristiques du réseau cubique centré du fer α , existent ; à partir de cette teneur apparaissent des raies supplémentaires, caractérisant la surstructure. Elles se renforcent jusqu'à 21 % at. Ge, teneur à laquelle de nouvelles raies viennent s'ajouter. Ces dernières n'appartiennent pas , comme on aurait pu le prévoir, à la phase Fe_3Ge hexagonale, existant à 25 % at. Ge, mais s'indexent dans une symétrie cubique : il s'agit , comme nous le montrerons plus loin, d'une forme basse température de Fe_3Ge.

b) Echantillons trempés de différentes températures

L'étude des échantillons trempés permet de délimiter , en fonction de la température, la zone dans laquelle apparaît l'ordre dans la solution solide de germanium dans le fer : la limite inférieure vers le fer est la teneur en germanium pour laquelle les raies de surstructure deviennent visibles ; la limite supérieure est la concentration en germanium pour laquelle apparaissent les raies caractérisant une des phases Fe_3Ge, qui s'ajoutent à celles de la solution solide ordonnée.

Il faut bien dire "une des phases Fe_3Ge" car à partir de la température de trempe à 700°, ce sont les raies relatives à la forme hexagonale de Fe_3Ge qui existent vers 19 % at. Ge et non plus celles relatives à la forme cubique.

...

A mesure que la température de trempe augmente, les raies de diffraction deviennent plus larges. Ce phénomène connu est dû à l'augmentation de l'agitation thermique à haute température. Les raies de la série trempée à 1100° sont trop mal définies pour que les clichés soient exploités : nous n'avons utilisé que les résultats obtenus entre 500 et 1000° C. Les résultats de nos essais sont indiqués par des points qui jalonnent les limites de la zone ordonnée. La figure 3 page 15 rassemble ces déterminations. Sur ce diagramme ont été reportées les limites inférieure ab, et supérieure cd, de la zone ordonnée. Il ressort que la limite inférieure voit sa teneur en germanium augmenter rapidement , tandis que la teneur de la limite supérieure décroît lentement, quand la température croît. Le domaine ordonné voit son étendue en composition diminuer rapidement quand la température augmente : il semble que les courbes des limites s'extrapolent vers un point unique E.

Les coordonnées du point E ont été déterminées par Ubelacker (16) qui trouve 1163°C pour la température du palier eutectique et 19 $\pm$ 0,5 % at. Ge pour la composition. Nous avons conservé la température du palier proposée, ne possédant pas les moyens de la déterminer ; quant à la composition à laquelle se situe le point E, notre extrapolation donne 18,75 % at. Ge , valeur très proche de celle d'Ubelacker. Cette teneur correspond à une organisation particulière qui sera étudiée plus loin.

Si nous prenons comme structure de base, la structure correspondant à 18,75 % at. Ge , nous pouvons considérer qu'il y a substitution d'atomes de germanium par des atomes de fer, pour des teneurs en germanium inférieures à 18,75 % at. Ge , par contre, que pour des teneurs supérieures à 18,75 % at. Ge , il y a substitution d'atomes de fer par des atomes de germanium. Le rayon atomique du fer étant inférieur à celui du germanium, la substitution du germanium par le fer sera aisée alors que la substitution inverse sera difficile ; c'est ce qui explique les pentes si différentes des segments de droite ab et cd.

Nous aurions voulu contrôler les limites de la zone ordonnée par une méthode directe, en utilisant la diffraction X à des températures comprises entre 500 et 1000° C. L'évolution du diagramme X en fonction

...

Limite de la zone ordonnée dans la solution solide

de germanium dans le fer α

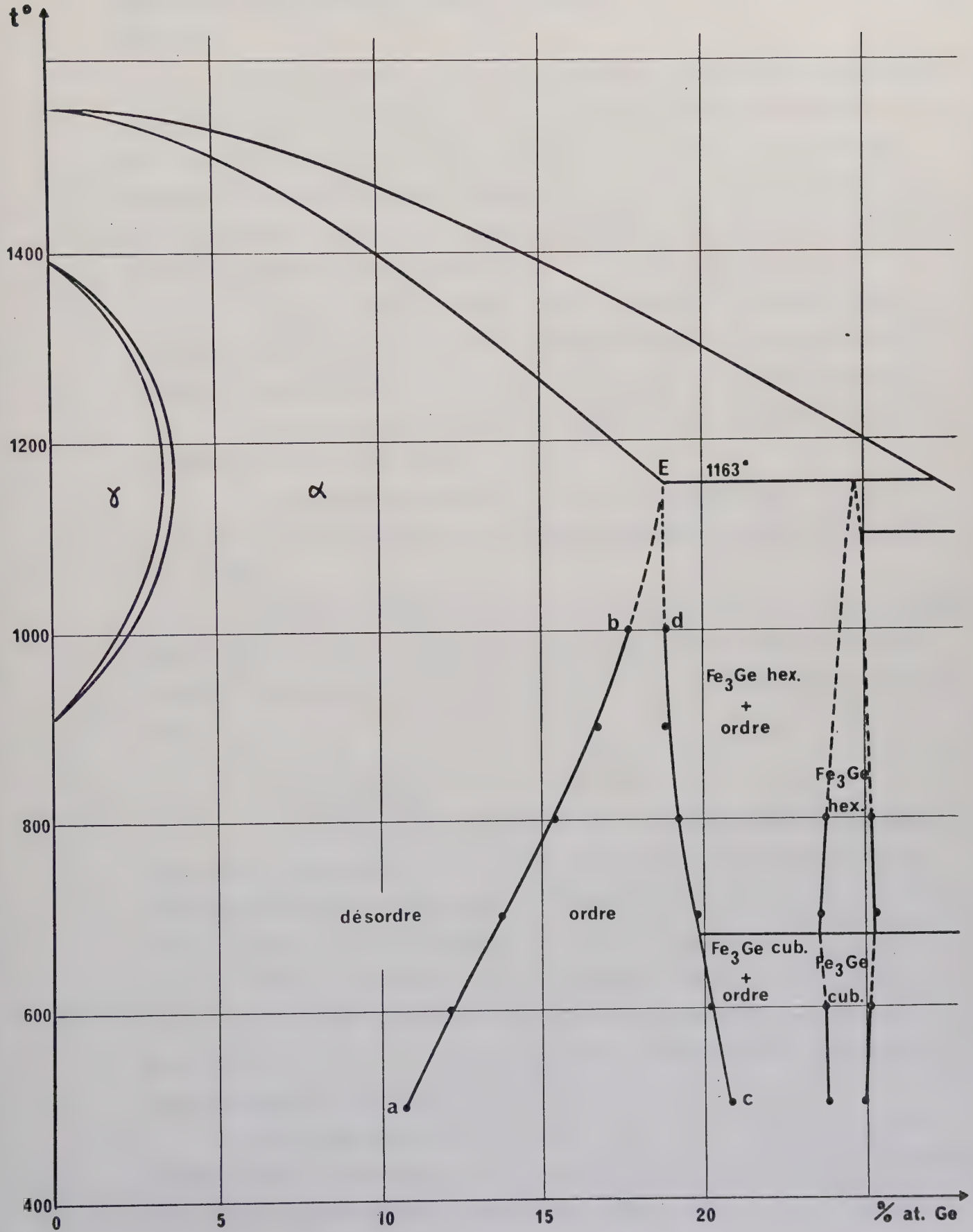


Fig 3

de la température croissante aurait permis de noter la température à laquelle disparaissent les raies de surstructure pour une composition donnée.

Nous disposions pour ce faire d'une chambre haute température Nonius opérant par transmission à travers un échantillon en poudre, placé sur une grille de platine située au centre d'un four à enroulement de platine. Les rayons X impressionnent un film qui se déplace dans le plan de focalisation suivant une vitesse déterminée. Les difficultés que nous avons rencontrées sont les suivantes :

- malgré une circulation d'argon purifié , l'alliage s'oxyde. Nous avons envisagé l'emploi d'un vide dynamique, mais la crainte de sublimer du germanium nous a conduit à rejeter ce mode opératoire.

- l'échantillon en poudre s'allie au platine de la grille dès que la température devient notable.

Nous avons conçu alors, une grille en fil de silice , mais son épaisseur restant importante, les clichés obtenus sont trop flous pour être utilisés.

Devant ces difficultés, nous avons dû renoncer à cette technique expérimentale. Pour réaliser ces expériences avec succès, il nous eut fallu une chambre par réflexion, équipée d'un porte-échantillon en réfractaire.

B. Quantitative

a) L'évolution du paramètre de la solution solide a été déterminée pour trois séries d'échantillons qui ont subi respectivement les traitements thermiques suivants : recuit à 1000° C et trempe, recuit à 700° et trempe, refroidissement lent jusqu'à l'ambiante à la vitesse de 5°/heure. Nous avons voulu par là constater s'il y avait une anomalie dans la variation du paramètre , et si elle se produisait à une teneur en germanium identique à celle pour laquelle apparaît l'ordre , ceci pour trois traitements thermiques différents.

Il y a une anomalie et quel que soit l'état, refroidi lentement, trempé de 700° ou de 1000° C , le paramètre croît linéairement en fonction de la teneur en germanium, jusqu'à une teneur comprise entre 11,5 et

...

12 % at. Ge, et demeure ensuite constant et égal à 2,885 Å (figure 4 page 18). Ce fait est en assez bon accord avec les résultats de Chessin et col. (9), qui trouvent le paramètre constant à partir d'un taux de 10,45 % at. Ge. Ces auteurs n'ayant pas décelé la surstructure ont conclu à tort que la limite de la solution solide se situait à cette teneur.

b) Des mesures de paramètre et d'intensité de raie de diffraction ont été effectuées sur deux échantillons différents contenant tous les deux 18,75 % at. Ge, et refroidis lentement. Cette teneur correspond à 3 atomes de germanium pour 13 atomes de fer.

La figure 5 page 19 représente la structure de la solution solide ordonnée à 18,75 % at. Ge, telle qu'elle a été déterminée par Lecocq (8).

Le groupe d'espace en est Fm3m.

Les atomes de fer occupent les 13 positions 8c, 4b, 1a, les atomes de germanium les 3 positions 3a.

Fe II	8c	$\bar{4}3m$	1/4 1/4 1/4 , 3/4 1/4 3/4 , 1/4 3/4 3/4 , 3/4 3/4 1/4 3/4 3/4 3/4 , 3/4 1/4 1/4 , 1/4 3/4 1/4 , 1/4 1/4 3/4
Fe I	4b	m3m	1/2 1/2 1/2 , 1/2 0 0 , 0 1/2 0 , 0 0 1/2
Fe I Ge	4a	m3m	0 0 0 0 1/2 1/2 , 1/2 0 1/2 , 1/2 1/2 0

Un atome de Fe I a 8 atomes de Fe II à la distance de 2,50 Å, un atome de Fe II a 3 atomes de germanium et 5 de Fe I à 2,50 Å également.

Les alliages ont été broyés en poudre la plus fine possible, recuits à 400° C sous vide, et nous avons préparé quatre échantillons destinés à l'examen cristallographique. Cette façon de procéder permet de s'affranchir au mieux des orientations préférentielles de grains, si nuisibles en matière de mesures d'intensité.

Chaque raie de diffraction a été l'objet de quatre comptages. Les intensités ont été rapportées à celle de la raie 220 à laquelle nous avons attribué la valeur 100.

Les calculs théoriques ont été effectués sur UNIVAC 1108, la constante B intervenant dans le facteur de Debye :

...

Evolution du paramètre de la solution solide de germanium dans le fer α

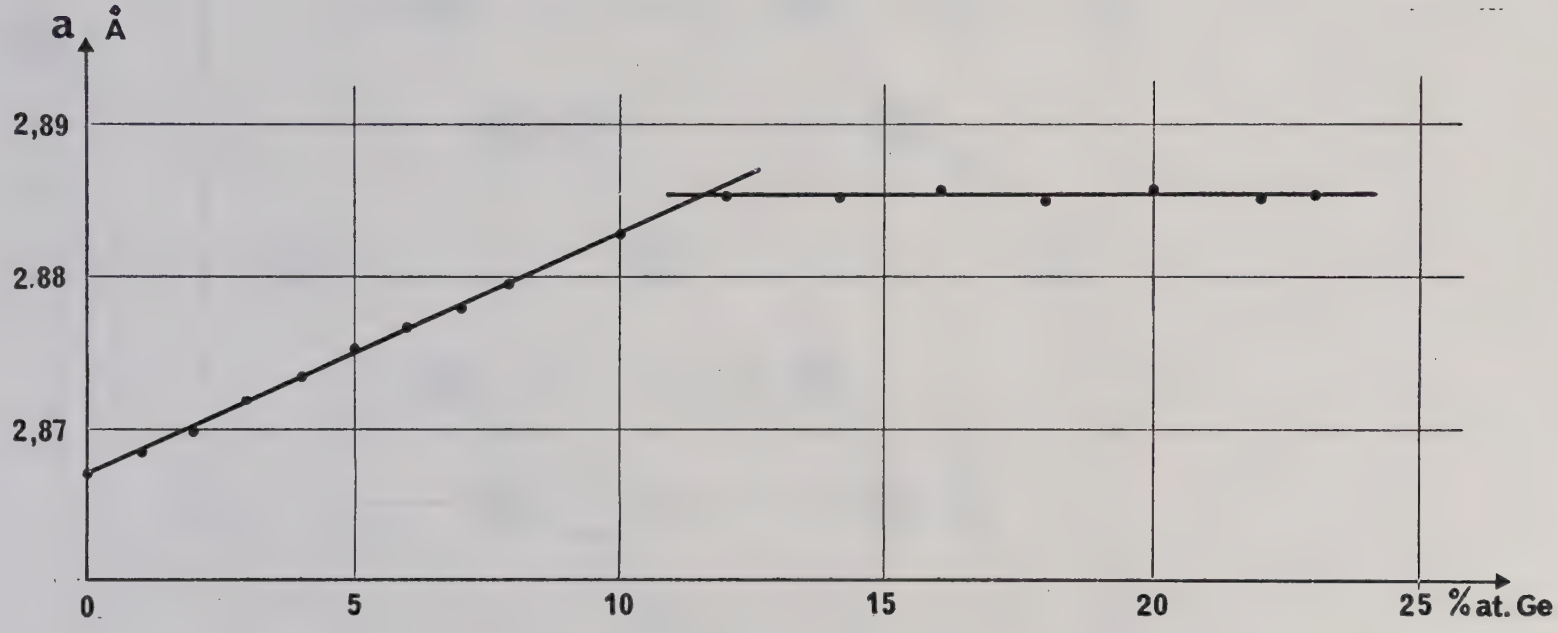
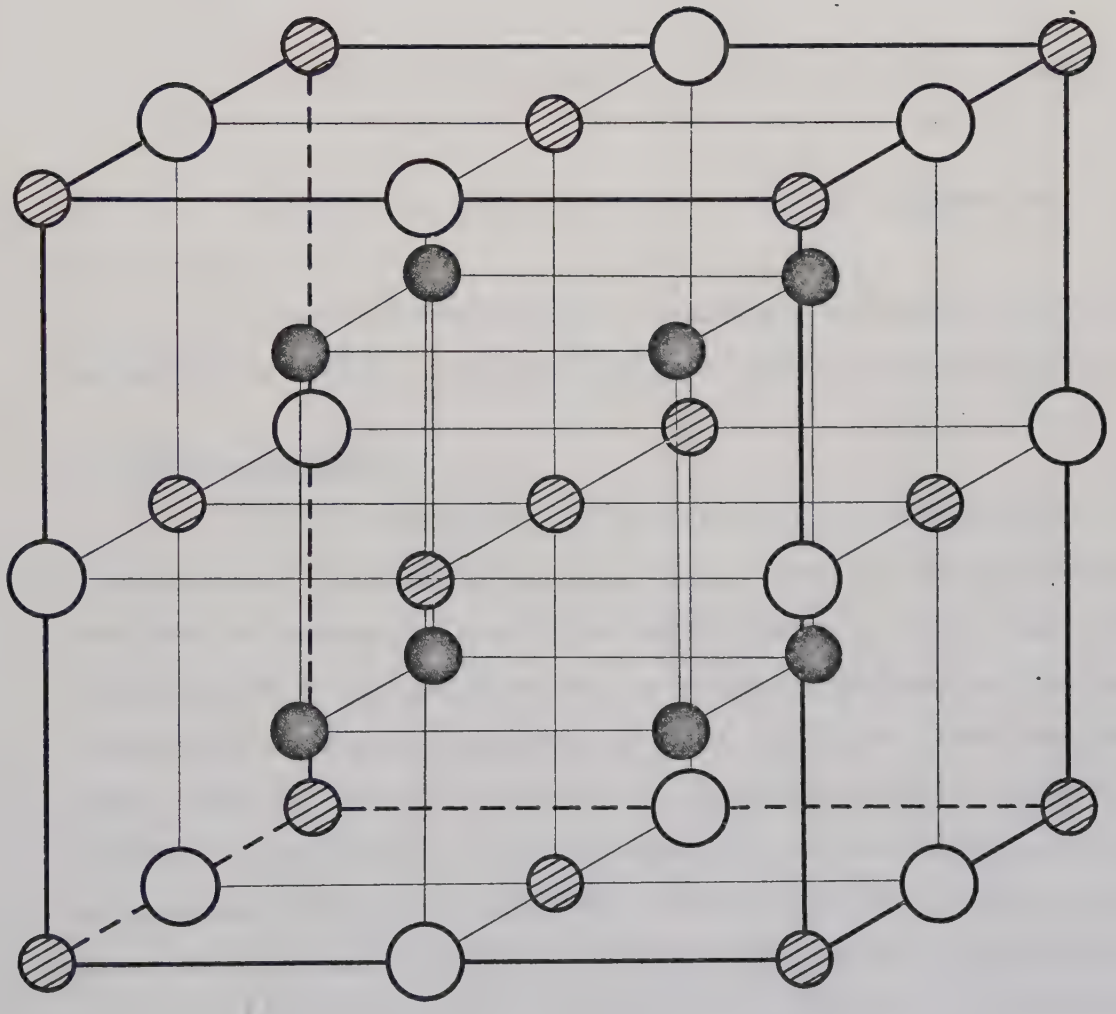


Fig 4

Solution solide à 18,75 % at. Ge dans le fer

Fm3m



Fer I

Fer II

Germanium

Fig 5

$D = e^{\left[- 2B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \right]}$, prenant les valeurs suivantes = 0 - 0,25 - 0,50 - 0,75 - 1 - 1,25 - 1,50. Pour chaque valeur, le facteur de reliabilité $R = \frac{\sum |I_{cal.} - I_{mes.}|}{\sum I_{mes.}}$ a été calculé. Le facteur de reliabilité le plus bas est obtenu, comme le montre le tableau suivant, pour B = 0,75. La constante B étant habituellement comprise entre 0 et 2 pour de tels composés, la valeur trouvée est donc tout à fait satisfaisante.

B	0	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50
R	0,142	0,091	0,042	0,032	0,064	0,097	0,129

La valeur du paramètre de la solution ordonnée est : $a = 5,771$ Å.

Les valeurs d'intensité mesurées et calculées pour le meilleur facteur de reliabilité sont représentées dans le tableau I, page 21.

3. Etude magnétique

a) Il a été établi que la substitution du germanium au fer dans la structure α abaisse le point de Curie. Toujours dans le but de vérifier les limites de la solution solide ordonnée, nous avons étudié l'évolution de la température de Curie ferromagnétique en fonction de la concentration en germanium et ceci pour des échantillons trempés de 600° , 800° et 1000° C. Bien sûr, il y avait un risque : l'évolution de la structure au cours du cycle thermique de mesure qui s'élevait à 800° C au maximum. Mais notre attention était éveillée sur ce fait et la connaissance déjà précise du diagrammed'état nous mettait à l'abri d'erreurs.

Les résultats de cette étude sont reportés sur les figures 6, 7 et 8 , pages 22, 23 et 24. L'étude a montré que les courbes thermomagnétiques sont réversibles quel que soit le traitement thermique. Ces courbes présentent , suivant les concentrations des alliages, un ou deux points de Curie : l'un à haute température, qui est attribuable à la solution solide αFe-Ge, l'autre à basse température, qui est le fait d'une phase Fe_3Ge.

...

Intensités des raies de la solution solide de germanium dans le fer

(18,75 % at. Ge)

h k l	$d_{cal.}$ Å	$d_{mes.}$ Å	$I_{cal.}$ %	$I_{mes.}$ %
1 1 1	3,3320	3, 3282	1, 8	2, 6
2 0 0	2, 8855	2, 8821	1, 0	1, 4
2 2 0	2, 0404	2, 0396	100	100
3 1 1	1, 7400	1, 7392	1, 0	1, 3
2 2 2	1, 6659	1, 6670	0, 3	0, 5
4 0 0	1, 4427	1, 4435	12, 4	12, 5
3 3 1	1, 3239	1, 3232	0, 5	0, 4
4 2 0	1, 2904	1, 2908	0, 5	0, 4
4 2 2	1, 1780	1, 1778	25, 7	26, 0
5 1 1 3 3 3	1, 1106	1, 1101	0, 5	0, 3
4 4 0	1, 0202	1, 0199	10, 9	10, 2
5 3 1	0, 9755	0, 9753	1, 0	1, 5
6 0 0 4 4 2	0, 9618	0, 9617	0, 6	0, 3
6 2 0	0, 9125	0, 9124	42, 8	45, 6

Tableau I

Températures de Curie ferromagnétiques d'alliages trempés à 600°

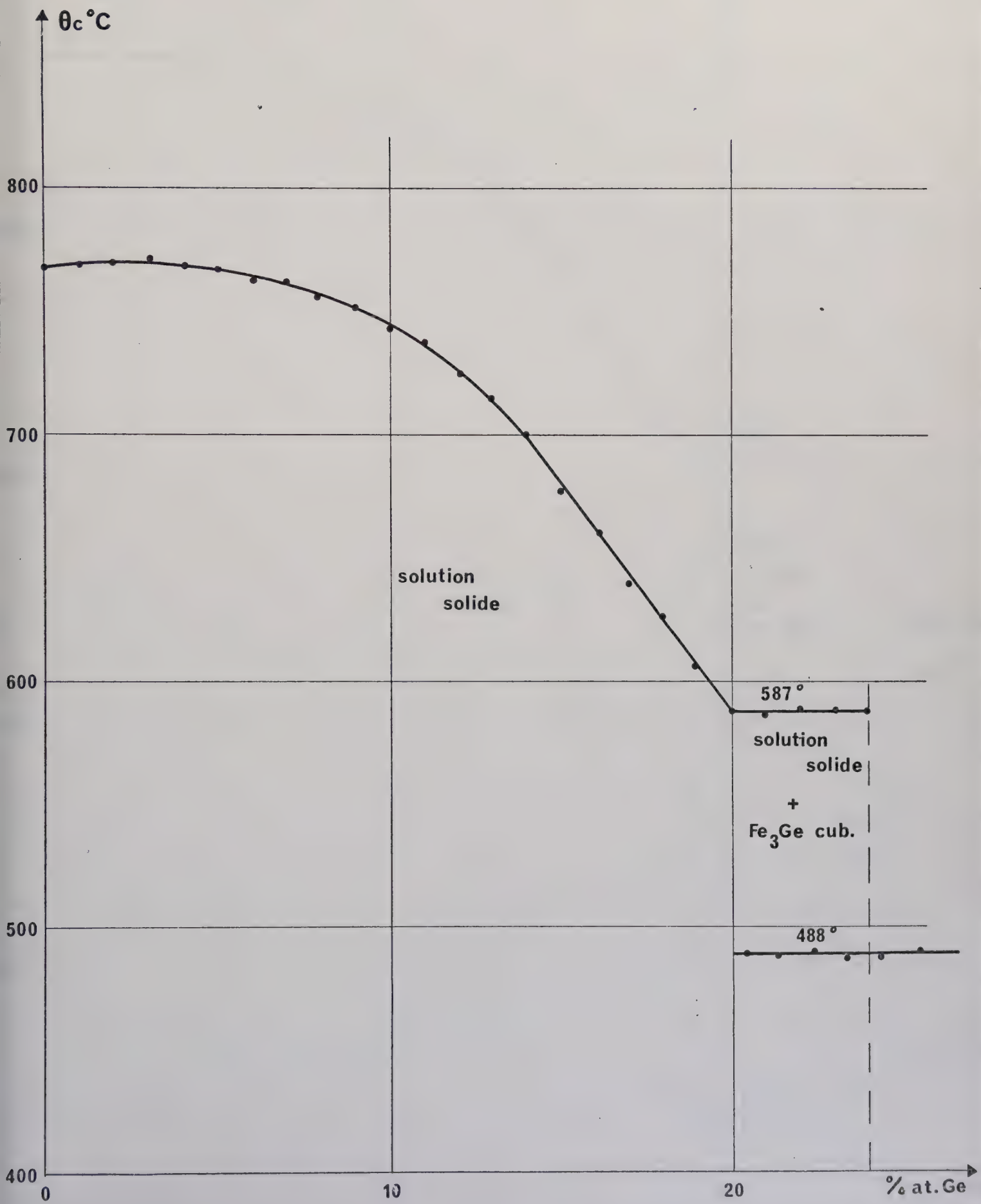


Fig 6

Températures de Curie ferromagnétiques d'alliages trempés à 800°

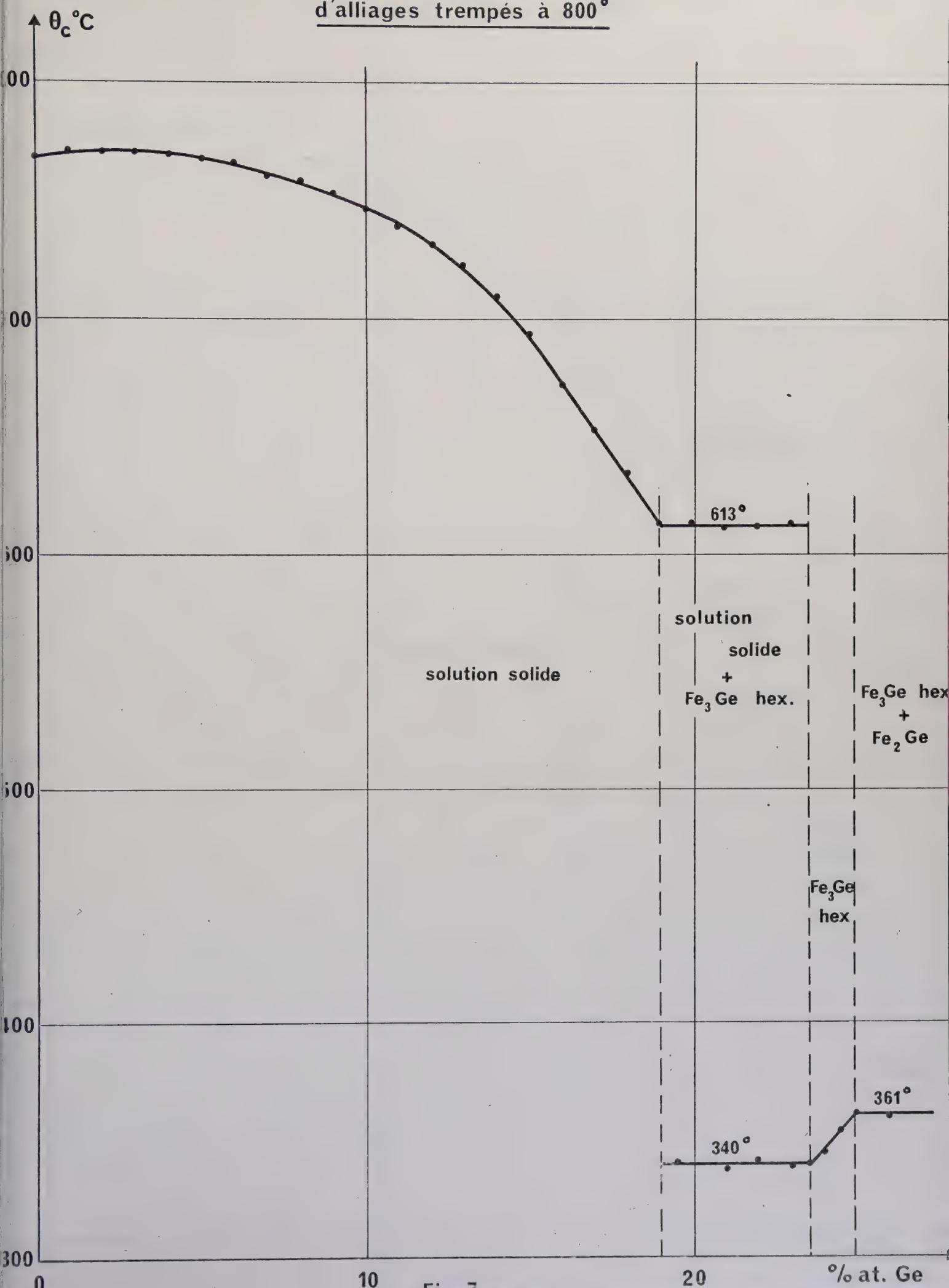


Fig. 7

Températures de Curie ferromagnétiques d'alliages trempés à 1000°

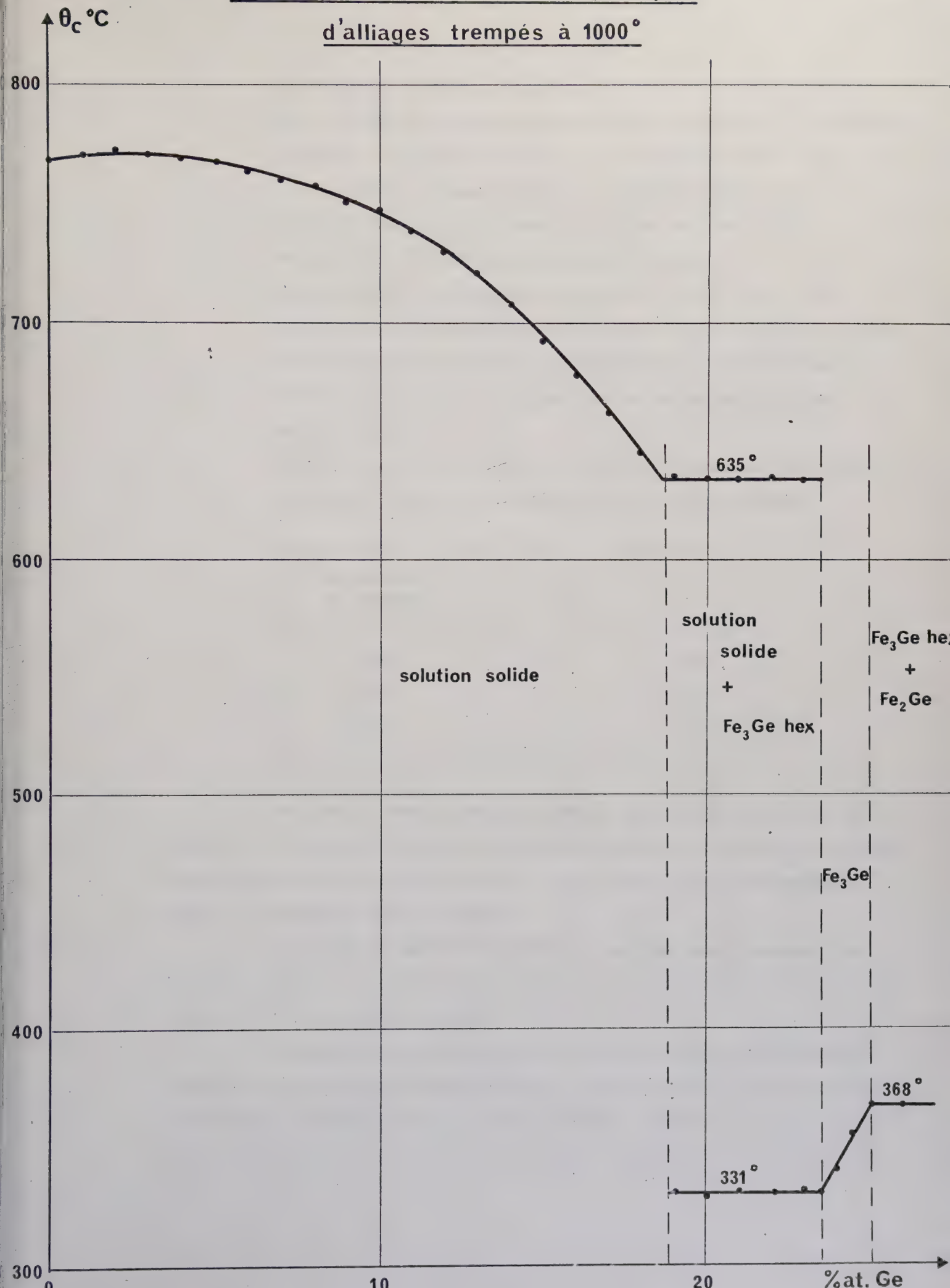


Fig 8

Les faits suivants se dégagent :

- quel que soit le traitement thermique, la courbe $\theta_C = f(\%at.Ge)$ présente, aux faibles teneurs en germanium, vers 3 % at. Ge, un maximum : le point de Curie s'élève de 768° à 771° C environ. Ceci a été également constaté par Arajs (20). La température décroît ensuite régulièrement ;
- quel que soit le traitement thermique, vers 12 % at. Ge, se manifeste une anomalie dans la courbe : la pente de la tangente à cette courbe augmente assez nettement en valeur absolue. C'est là précisément qu'apparaît l'ordre structural dans la solution solide ;
- à partir d'une teneur qui varie avec le traitement thermique, le point de Curie se fixe dans les conditions suivantes :

Température de trempe	at % Ge	θ_C
600°	20	587°
800°	19	613°
1000°	18,5	635°

Dès que la teneur indiquée dans le tableau est dépassée, apparaît un second point de Curie caractéristique de la phase Fe_3Ge cubique, pour les produits trempés à 600°C , et de la phase Fe_3Ge hexagonale pour ceux trempés à 800 et 1000°C.

Les teneurs limites trouvées par analyse thermomagnétique sont très proches de celles déterminées par analyse aux rayons X, ce qui constitue en soi une vérification.

b) Dans le but de déterminer la température de disparition de l'ordre structural dans la solution solide, par une autre méthode, nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique, au-dessus du point de Curie, sur deux échantillons de fer contenant 17 et 19 % at. Ge.

...

En effet, dans le cas de la solution solide de silicium dans le fer, Ubelacker (16) a constaté un changement de pente dans la courbe de $1/\chi$ en fonction de t, à la température à laquelle se détruit l'ordre ; nous avons voulu voir si le même phénomène se produisait pour les alliages fer-germanium. La figure 9 page 27 représentant la courbe $1/\chi_{at.Fe}$ en fonction de t, pour l'alliage à 17 % at. Ge, ne présente aucun point singulier.

La température de Curie paramagnétique déterminée expérimentalement a pour valeur 988 K. La valeur de la constante de Curie est 1,30. La loi de Curie-Weiss prend l'expression : $\frac{1}{\chi} = \frac{T - 988}{1,30}$. Le moment paramagnétique, rapporté à un atome de fer, vaut dans ces conditions : $\sqrt{8C} = 3,22\ \mu_B$. Cette valeur est peu différente de celle admise pour le fer non allié ($3,17\mu_B$).

c) Dans le même but, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle sur un alliage à 15 % at. Ge, afin de constater s'il n'existait pas une anomalie dans la courbe d'analyse thermique différentielle, à la température où l'ordre se détruit. Nous avons chauffé jusqu'à 900°C en atmosphère d'argon purifié, mais aucun point singulier n'apparaît sur la courbe qui traduit un effet thermique très faible, étalé sur un certain domaine de température. La transformation ordre-désordre est sans doute trop lente pour être mise en évidence par cette méthode expérimentale.

4. Discussion des résultats

a) Si les deux phénomènes que sont l'apparition des raies de surstructure et la constance du paramètre sont associés à la création de l'ordre dans la solution solide, ils devraient se produire à la même teneur en germanium pour une température de trempe donnée. Or, nous avons constaté lors de l'étude de la solution solide que si la concentration en germanium à laquelle apparaissent les raies de surstructure augmente en même temps que la température de trempe des alliages, la teneur à partir de laquelle le paramètre demeure constant , est égale à 12 %, quel que soit le traitement thermique.

...

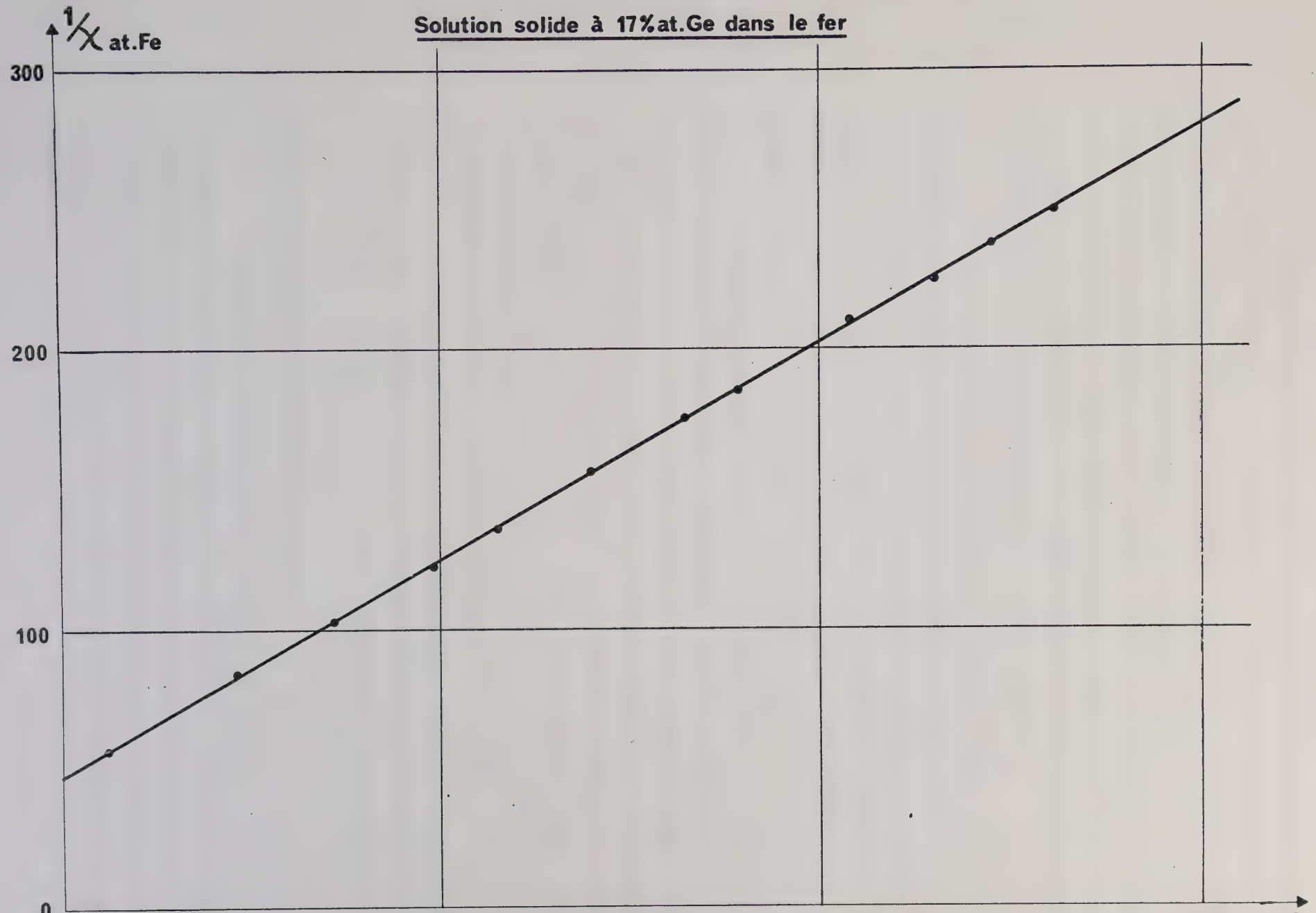

Solution solide à 17%at.Ge dans le fer
1/χ at.Fe
300
200
100
0
1050
1150
1250
1350
θ K

Fig 9

Il nous semble que l'on puisse expliquer le décalage entre ces concentrations limites de la façon suivante : le fait que le paramètre demeure constant à partir d'une certaine teneur est certainement dû à la taille respective des atomes de fer et de germanium, phénomène peu influencé par la température, par contre, plus les alliages sont trempés de haute température, plus l'agitation thermique est grande et plus la concentration en germanium doit être importante pour que les raies de surstructure aient une intensité suffisante pour être visibles.

b) Le germanium et le silicium, en solution solide avec le fer, se comportent de façon identique jusqu'à une teneur d'environ 19 % at. Ces deux éléments forment avec le fer une solution solide ordonnée , de groupe d'espace Fm3m. Au-delà de 19 % at., le silicium continue à se substituer au fer, dans le même type de structure, jusqu'à 25 % at., teneur à laquelle l'ordre est total, ce qui correspond à la phase Fe_3Si.

Le germanium,par contre, ne se substitue plus au-delà de 19 % at. et il apparaît, à cette teneur, une phase Fe_3Ge de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ou Pm3m, selon la température. Si nous imaginons que le germanium se substitue jusqu'à 25 % at., comme le silicium, nous trouvons des distances Fe-Ge de 2, 50 Å, alors que la distance théorique en coordinence 8 est de 2, 57 Å. Par contre, dans la structure $P6_3/mmc$, les distances mesurées sont 2, 61 et 2, 59 Å, valeurs assez proches de la distance théorique Fe-Ge en coordinence 12 qui est de 2, 63 Å.

Il nous semble donc que la substitution du fer par le germanium n'est pas aussi complète que par le silicium pour des raisons de taille d'atomes, celle du germanium étant plus grande que celle du silicium.

II. ETUDE DES PHASES DE FORMULE Fe_3Ge

Lorsque la solution solide αFe-Ge est saturée, apparaît, d'après la bibliographie, une phase Fe_3Ge hexagonale. Nos essais ont montré qu'à basse température se formait une phase Fe_3Ge cubique. C'est pourquoi, nous distinguons la forme hexagonale haute température et la forme cubique basse température, afin de rappeler leur domaine de stabilité.

...

1. Etude de la forme hexagonale haute température

Les études qui ont été faites des intensités de raies de diffraction de la phase Fe_3Ge de structure $D0_{19}$ (groupe d'espace D^4_{6h}-$P6_3/mmc$), font apparaître des différences notables entre les valeurs calculées et mesurées par différents auteurs ; il y a aussi des désaccords sur la présence de certaines raies. Dans cette structure hexagonale, représentée sur la figure 11-a page 37, les atomes de germanium occupent les deux positions c, ceux de fer les six positions h.

6 h mm x 2x 1/4 , 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/4 , x $\bar{x}$ 1/4
$\bar{x}$ 2$\bar{x}$ 3/4 , 2x x 3/4 , $\bar{x}$ x 3/4

2 c $\bar{6}$m2 1/3 2/3 1/4, 2/3 1/3 3/4.

Le paramètre de position x, relatif aux atomes de fer, n'a jamais été précisé ; la valeur communèment admise est en première approximation 5/6, pour les phases de ce type. Cizeron (17) émet l'hypothèse que certains écarts entre intensités mesurées et calculées, pourraient provenir du fait que la valeur réelle de x serait différente de 5/6. Il nous a semblé utile de déterminer cette valeur expérimentalement (18). Les mesures d'intensités de raies ont été effectuées sur un échantillon de fer contenant 24, 5 % at. Ge. Il a été obtenu de la même façon que les alliages servant à l'étude de la solution solide : un broyage intermédiaire, suivi d'un recuit à 800° est cependant nécessaire à l'homogénéisation. La phase Fe_3Ge est ainsi obtenue pure comme le montre un cliché de rayons X posé 24 heures et sur lequel seules les raies relatives à la phase hexagonale sont présentes.

Les paramètres cristallins, mesurés au diffractomètre, valent : a = 5, 169 Å , c = 4, 222 Å , valeurs en bon accord avec celles de Kanematsu (I9).

Les calculs des facteurs de structure sont les premiers que nous ayions programmés ; nous avons utilisé pour ce faire , le langage PAF et une calculatrice CAB 500, qui est loin de possèder la puissance de l'UNIVAC 1108, utilisée par la suite. La méthode de calcul a consisté à rendre minimal, en fonction de x, le facteur d'accord :

...

$$R = \frac{\sum \left| F_c - \frac{\sum F_c}{\sum F_o} \cdot F_o \right|}{\sum F_c}$$

qui exprime l'écart relatif moyen entre les facteurs de structure observés F_o et calculés F_c ; la quantité $\sum F_c / \sum F_o$ permet d'exprimer à la même échelle , les facteurs observés et les facteurs calculés. Ne sont intervenus dans le calcul de R, que les plans dont l'intensité a pu être mesurée. Le meilleur facteur de confiance est 0, 043 pour x = 0,839.

Le tableau II page 31, montre que l'accord entre le calcul et l'expérience est bon, même pour les plans de faible intensité. L'écart élevé qui avait été constaté entre les intensités calculée et mesurée, de la raie 311, provient du fait qu'elle est superposée à la raie 203. D'autre part, la raie 111, dont la présence avait été mentionnée , est interdite par le groupe d'espace ; d'ailleurs, nous ne l'avons pas observée. Toutes les raies mises en évidence expérimentalement ont pu être indexées. La phase Fe_3Ge hexagonale possède un écart à la composition stoechiométrique d'environ 1, 5 % à 700° C. Les paramètres cristallographiques varient très légèrement dans cet intervalle ; les phases riches en germanium ont des paramètres "a" et "c" supérieurs à ceux des phases plus riches en germanium de 0, 008 Å pour "a" et de 0, 005 Å pour "c".

La température de Curie ferromagnétique varie également dans cette zone comme le montrent les figures 7 et 8 pages 23 et 24. Le moment magnétique a été remesuré à la température de l'azote liquide ; il est de 2, 06 μ_B, valeur supérieure à celle de Lecocq (8).

2. Etude de la forme cubique basse température

En étudiant la solution solide préparée à 600°, nous avons mis en évidence une nouvelle forme, basse température, de la phase Fe_3Ge (21).

Les analyses cristallographiques et magnétiques ont permis de déterminer les faits suivants :

...

Intensités des raies de la phase Fe_3Ge hexagonale

h k l	$d_{cal.}$ Å	$d_{mes.}$ Å	$I_{cal.}$ %	$I_{mes.}$ %
1 0 0	4,4765	4,4864	0,3	0,6
1 0 1	3,0715	3,0768	5,7	5,8
1 1 0	2,5845	2,5805	1,9	12,3
2 0 0	2,2382	2,2377	25,3	28,1
0 0 2	2,1110	2,1125	27,9	32
2 0 1	1,9776	1,9769	100	100
1 0 2	1,9093	-	0,1	-
2 1 0	1,6920	1,6935	1,1	0,9
1 1 2	1,6349	1,6339	1,2	1,4
2 1 1	1,5705	1,5712	0,9	1,1
2 0 2	1,5357	1,5361	13,3	15,3
3 0 0	1,4922	1,4928	0,4	0,6
3 0 1	1,4069	-	0,3	-
1 0 3	1,3426	-	0,7	-
2 1 2	1,3202	-	1	-
2 2 0	1,2922	1,2925	14,2	14,8
3 1 0	1,2416	-	0,1	-
3 0 2	1,2185	-	0,6	-
2 0 3	1,1914	1,1915	17,5	19,4
3 1 1	1,1911		1,3	
4 0 0	1,1191	1,1193	2,7	2,5
2 2 2	1,1021	1,1021	21,3	20,1
4 0 1	1,0818	1,0815	15,8	14,6
3 1 2	1,0725	-	0,2	-
0 0 4	1,0555	1,0557	3,6	3,6
1 0 4	1,0273	-	0,1	-
3 2 0	1,0270	-	0,003	-
3 2 1	0,99787	-	2,2	-
4 0 2	0,98877	0,98886	6	5,3

Tableau II

- cette phase cristallise dans un système cubique de groupe d'espace Pm3m (type Cu_3Au). Les atomes de fer occupent les 3 positions c, celui de germanium la position a :

  3 c 4/mmm 0 1/2 1/2 , 1/2 0 1/2 , 1/2 1/2 0

  1 a m3m 0 0 0

  Cette structure est représentée sur la figure 12 page 38

- les distances interréticulaires ainsi que les intensités de raies sont reportées dans le tableau III page 33. Le paramètre "a" vaut 3,667 Å. L'accord le meilleur entre les intensités mesurées et calculées est obtenu pour une valeur de B (constante du facteur de Debye) de 1,5. Le facteur de reliabilité R vaut dans ces conditions 0,033 ;

- la phase possède un écart à la composition stoechiométrique d'environ 1 % à 600°, qui n'entraîne pas de variation mesurable de paramètre, ni de température de Curie ;

- la température de Curie ferromagnétique est 488° C et le moment magnétique vaut, à la température de l'azote liquide, 2,06 μ_B, valeur identique à celle de la phase hexagonale ;

- la forme cubique se transforme très rapidement en la forme hexagonale par chauffage au-dessus de 680° C. C'est ainsi qu'un échantillon de Fe_3Ge cubique possède un point de Curie réversible si, pendant le cycle thermique, la température ne dépasse pas 680° C, alors que dans le cas contraire, il apparaît au refroidissement, le point de Curie caractéristique de la forme hexagonale. La transformation d'une forme en l'autre est réversible, cependant le passage de la forme cubique à la forme hexagonale se fait très facilement alors que le passage inverse nécessite un recuit très long à 600° C.

Afin de compléter la connaissance de la forme cubique, nous avons effectué des mesures d'effet Mossbauer que nous avons comparées à celles effectuées par Fatséas (22) sur la forme hexagonale. Cette étude a été réalisée à la température ambiante et à celle de l'azote liquide. Le tableau suivant permet la comparaison du déplacement isomérique δ

...

Intensités des raies de la phase Fe_3Ge cubique

h k l	$d_{cal.}$ Å	$d_{mes.}$ Å	$I_{cal.}$ %	$I_{mes.}$ %
1 0 0	3,6670	3,6728	4,1	4,1
1 1 0	2,5930	2,5953	3,5	3,1
1 1 1	2,1171	2,1164	100	100
2 0 0	1,8335	1,8345	42,9	40,8
2 1 0	1,6399	1,6405	1,8	1,5
2 1 1	1,4970	1,4973	1,4	1,4
2 2 0	1,2965	1,2970	19,9	20
2 2 1 3 0 0	1,2223	1,2220	1	1
3 1 0	1,1596	1,1598	0,8	0,6
3 1 1	1,1056	1,1054	24,8	26,2
2 2 2	1,0586	1,0587	7,7	8,2
3 2 0	1,0170	1,0168	0,7	0,7
3 2 1	0,98005	0,97998	1,6	1,7
4 0 0	0,91675	0,91672	9,6	7,6

Tableau III

(par rapport à un absorbant d'acier inoxydable) et du champ interne H de cette phase, avec les caractéristiques de la phase hexagonale.

	Température	Fe_3Ge hex.	Fe_3Ge cub.
δ (mm/s)	300 K	0,40	$0,26 \pm 0,02$
	78 K	0,45	$0,38 \pm 0,02$
H (Koe)	300 K	240 ± 5	250 ± 5
	78 K	260 ± 5	263 ± 5

Cette étude permet les remarques suivantes :

- comme pour Fe_3Ge hexagonal, les spectres, figure 10 page 35, ne révèlent qu'un seul site d'atome de fer, ce qui est en accord avec la structure cristalline ;
- l'atome de fer de la phase cubique présente également par rapport au fer métallique (phase α) une diminution du champ magnétique interne et de la densité $|\Psi_{(0)}|^2$ des électrons "s" au noyau ;
- l'interaction quadrupolaire est extrêmement faible ($\simeq 0,1$ mm/s), ce qui est normal dans un réseau cristallin cubique.

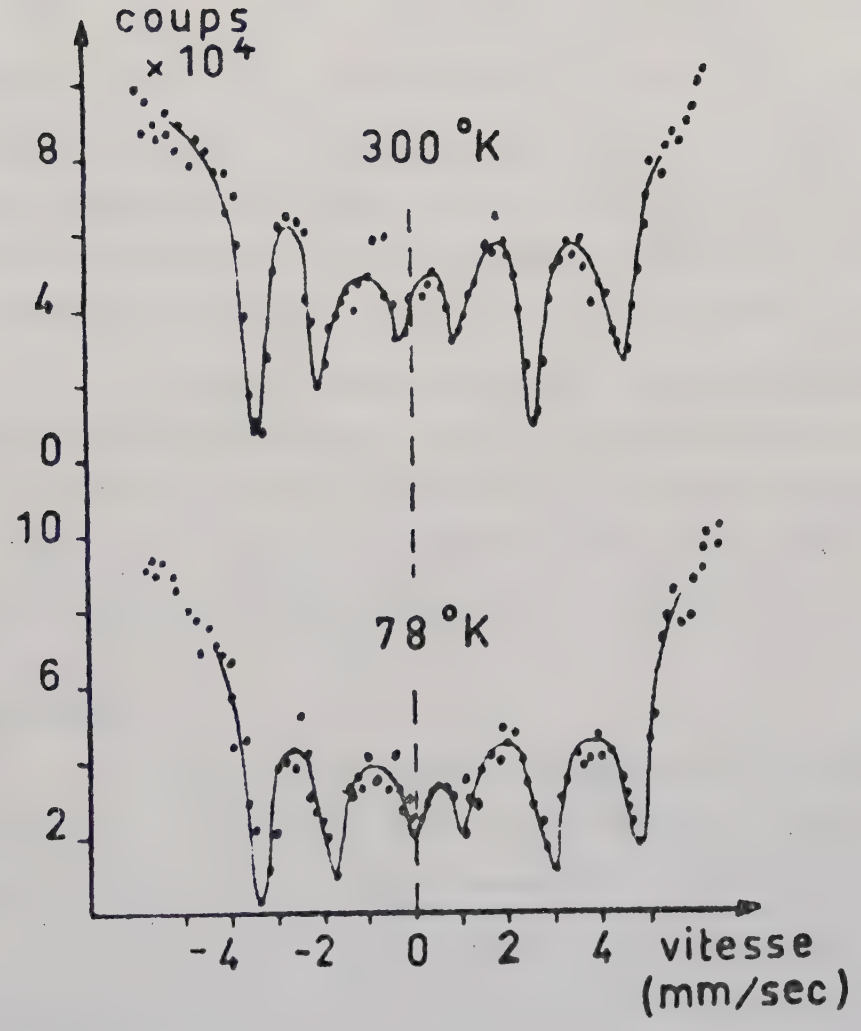
3. Comparaison entre les deux formes de Fe_3Ge

En étudiant les deux phases Fe_3Ge, cubique et hexagonale, nous avons constaté de grandes analogies. Les moments magnétiques sont égaux, les champs internes peu différents, un atome de fer possède, dans chacune des structures, 12 premiers voisins situés à des distances toutes proches de 2,59 Å, enfin le passage d'une forme à l'autre est réversible.

Les deux structures cristallographiques étant si proches par leurs propriétés, nous avons pensé qu'il devait exister une transformation géométrique simple qui permette de passer de l'une à l'autre.

Considérons la forme hexagonale $P6_3/mmc$, représentée dans la figure 11-a page 37. Un atome de fer A y a 12 premiers voisins

...



Spectre Mossbaüer de Fe_3Ge cubique à 78 et 300°K.

Fig 10

représentés figure 11-b page 37. Ils sont situés dans des plans horizontaux de cote -1/4, 1/4, 3/4 distants de $4,222/2 = 2,11$ Å. Dans le plan de l'atome A, les voisins forment un hexagone de côté égal à $5,169/2 = 2,58$ Å.

Examinons maintenant la figure 12 page 38, représentant la forme cubique Pm3m. Un atome de fer B y a également 12 premiers voisins situés dans des plans perpendiculaires à un axe $\langle 111 \rangle$ et distants de $3,667 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 2,11$ Å. Six d'entre eux forment un hexagone ayant l'atome B pour centre et de côté égal à $3,667 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,59$ Å. L'entourage de l'atome B est reproduit dans la figure 11-c page 37. En examinant la configuration c issue de Fe_3Ge (Pm3m), il est aisé de constater qu'elle est identique à la configuration b, issue de Fe_3Ge ($P6_3/mmc$), à la condition de faire subir au plan Q, une rotation de π autour de l'axe Z.

La grande ressemblance entre l'environnement d'un même atome, dans les structures cubique et hexagonale, qui se traduit par la possibilité de passer d'un groupe d'espace à l'autre par simple rotation d'un plan, est à notre sens l'explication de la similitude constatée dans les propriétés physiques des deux phases Fe_3Ge.

III. CONCLUSION

L'étude du diagramme d'équilibre fer-germanium, de 0 à 25 % at. Ge, a permis d'apporter des précisions dans les domaines de la solution solide α Fe-Ge et des phases de formule Fe_3Ge.

a) La zone ordonnée, dans la solution solide, a été délimitée par des déterminations cristallographiques et magnétiques. Les deux courbes limitant cette zone se coupent en un point situé à 1163° et dont la concentration en germanium (18,75 % at.) correspond à la formule brute $Fe_{13}Ge_3$.

b) Nous avons mis en évidence une nouvelle forme basse température de la phase Fe_3Ge. Cette forme cubique de groupe d'espace Pm3m est stable jusque vers 680° C ; au-delà, elle se transforme en

...

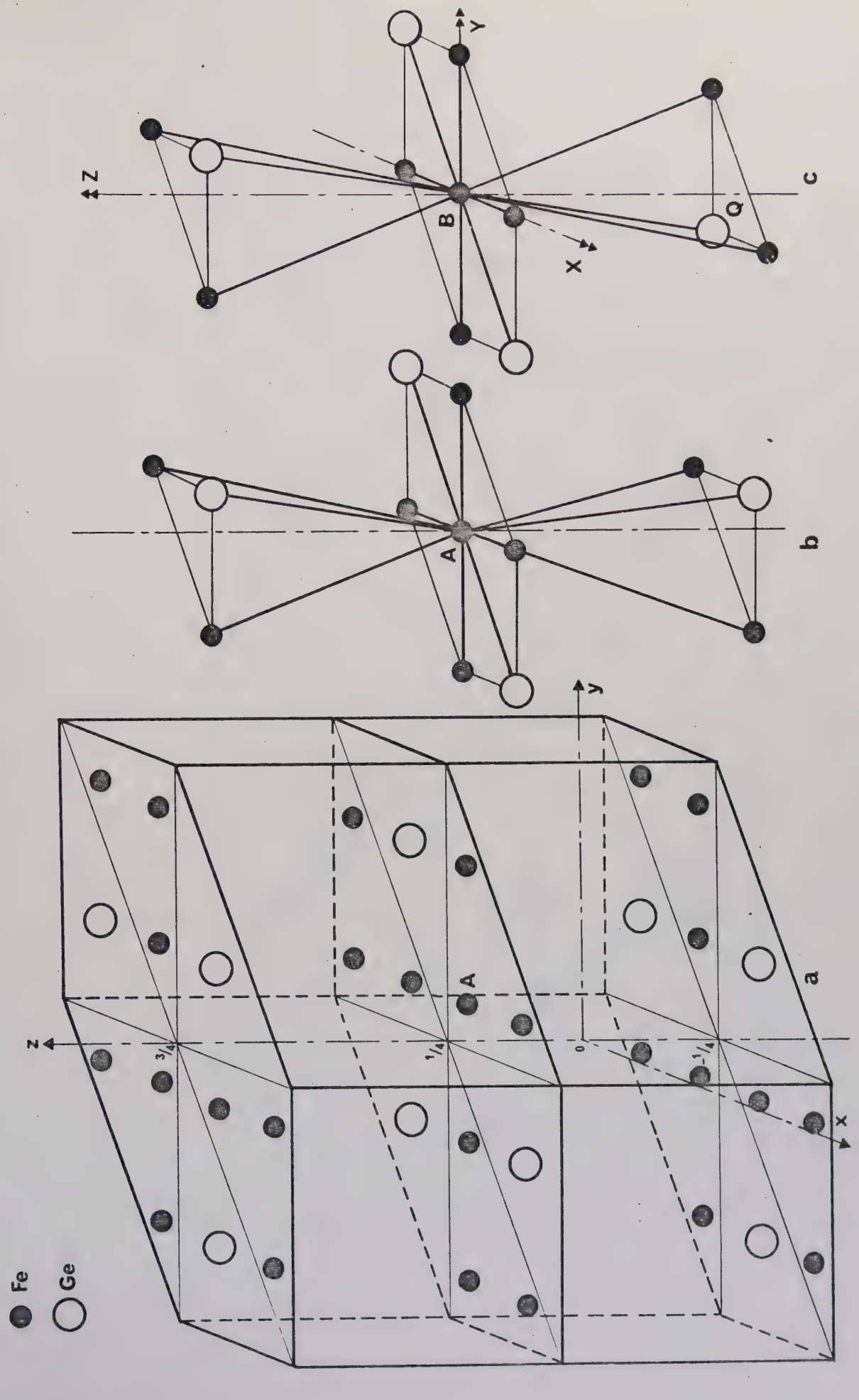


Fig 11

Fe_3Ge - Pm3m

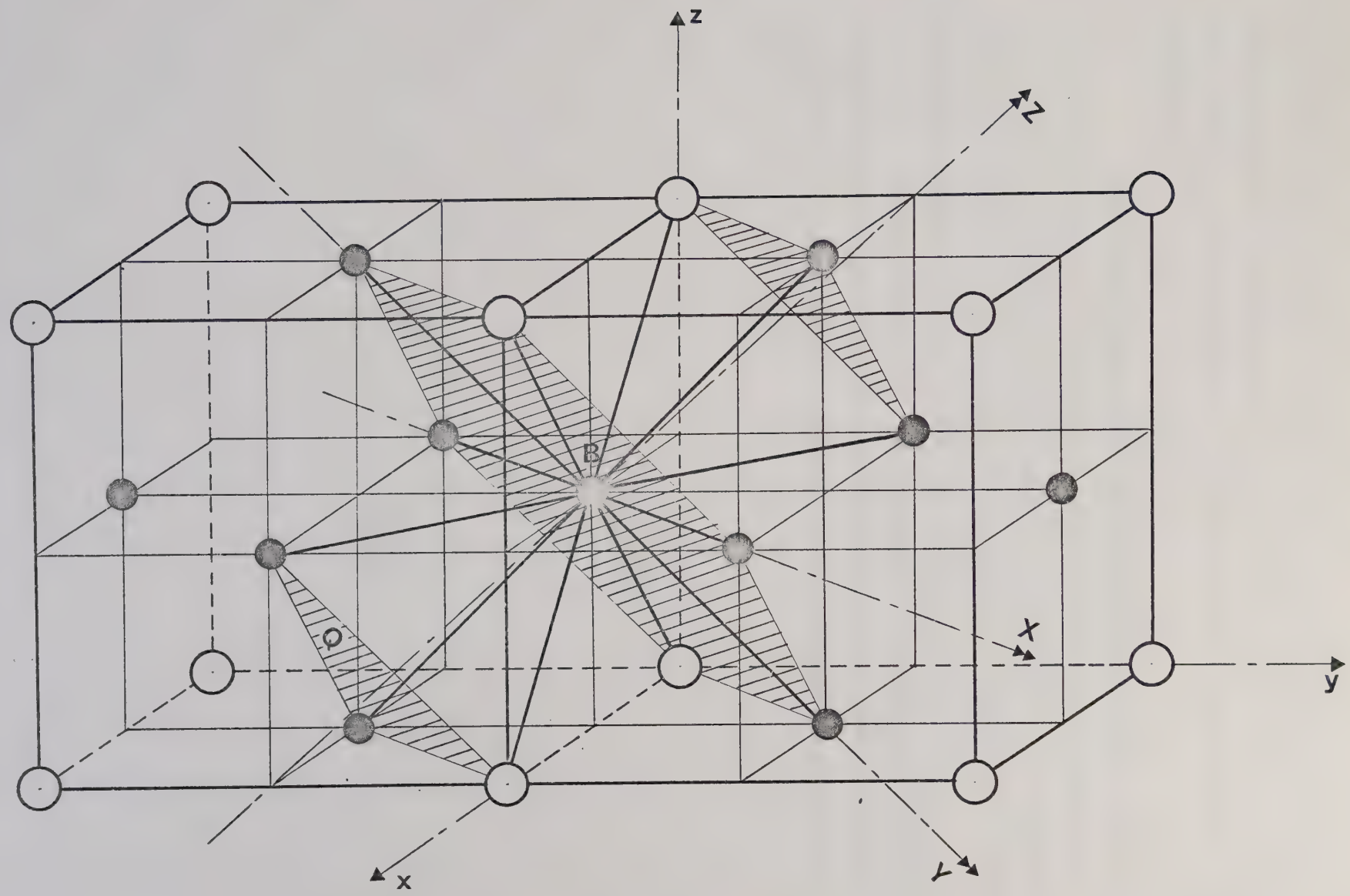


Fig 12

la phase Fe_3Ge hexagonale. Le paramètre cristallin vaut 3, 667 Å. Le point de Curie ferromagnétique se situe à 488° C. Le moment magnétique vaut 2, 06 μ_B à la température de l'azote liquide. Une étude par effet Mossbauer n'a révélé qu'un seul site de fer.

Nous avons apporté des précisions sur la structure de la phase Fe_3Ge hexagonale. Le groupe d'espace $P6_3/mmc$ a été confirmé et le paramètre de position des atomes de fer a été déterminé : il vaut 0, 839. Cette étude permet de lever les contradictions qui existaient sur les valeurs des intensités de raie de diffraction X.

Nous proposons une transformation géométrique simple qui permet de passer de la structure hexagonale à la structure cubique. Ceci explique la grande similitude constatée entre les propriétés physiques des deux formes de Fe_3Ge.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE FER - GERMANIUM - SILICIUM

Au cours de l'étude de la solution solide α Fe-Ge nous avons relevé des analogies frappantes avec la solution solide α Fe-Si. Ce fait nous a amené naturellement à envisager la solution solide ternaire α Fe(Si + Ge) : c'est l'étude de cette solution solide qui fait l'objet de ce chapitre.

D'une manière plus précise, il a été établi que le silicium et le germanium donnent tous deux une solution solide ordonnée de structure Fm3m, avec le fer α , que tous deux abaissent le point de Curie du fer mais que le silicium diminue le paramètre cristallin alors que le germanium l'augmente. On peut en inférer que, pour la solution solide α Fe(Ge + Si), les courbes équiparamètres et les courbes iso "point de Curie" tracées sur un diagramme ternaire, devraient être presque orthogonales. La connaissance de la température de Curie et du paramètre d'un alliage ternaire doit permettre d'atteindre la composition de cet alliage, avec une certaine précision à déterminer expérimentalement.

C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier, dans le diagramme ternaire Fe-Ge-Si, le domaine de la solution solide de germanium et de silicium dans le fer α , c'est-à-dire de 0 à 25 % at. de substituant (Si + Ge).

1. Préparation des alliages

Nous avons préparé 120 échantillons, d'un poids moyen de 0,6 g, dont les teneurs ont été choisies pour permettre un quadrillage serré de la zone de la solution solide. La préparation des échantillons est identique à celle utilisée lors de l'étude du diagramme binaire

...

fer-germanium, aux conditions de recuit près. En effet, comme le silicium diffuse plus difficilement dans le fer que le germanium, la température de recuit doit être plus élevée.

Le traitement comporte un recuit du mélange pulvérulent à 700° C pendant 48 heures en tubes de silice scellés sous vide, puis un recuit de 5 jours à 1150° C.

Les échantillons se présentent sous forme d'une masse frittée, très solide. Il est nécessaire de dresser une face plane pour l'analyse aux rayons X. Après cet usinage, les produits sont recuits 6 heures à 800° C, sous vide, puis trempés à l'eau.

2. Etude cristallographique

Le paramètre "a" des différents termes de la solution solide α Fe(Ge + Si) a été mesuré au diffractomètre avec une précision de 0,001 Å.

Pour interpréter l'évolution du paramètre de la solution solide α Fe(Ge + Si), il est nécessaire de connaître la variation du paramètre des solutions solides binaires α Fe-Ge et α Fe-Si. Au chapitre I est donnée la variation de "a" en fonction de la teneur en germanium (figure 4 page 18). La figure 13 page 42 représente l'évolution du paramètre de la solution solide α Fe-Si, en fonction de la concentration en silicium. Vers 11 % at. Si, se produit un changement de pente dans la courbe. C'est à cette teneur qu'apparaît l'ordre dans la solution solide, ordre identique à celui existant dans la solution solide α Fe-Ge. Cette teneur caractérisant l'apparition de l'ordre est la même que celle déterminée par Lihl et col. (23) et Gemperle (24).

Pour chaque concentration en substituant (Ge + Si) considérée, nous avons tracé la variation du paramètre "a" en fonction de la teneur en germanium. Un exemple, pour 20 % at. de substituant, est représenté sur la figure 14 page 43. Pour construire la courbe équiparamètre correspondant à a = 2,870 Å, par exemple, nous avons cherché les teneurs en germanium et en silicium donnant ce paramètre, sur toutes les courbes du type de celle de la figure 14.

...

Evolution du paramètre de la solution solide de silicium dans le fer α

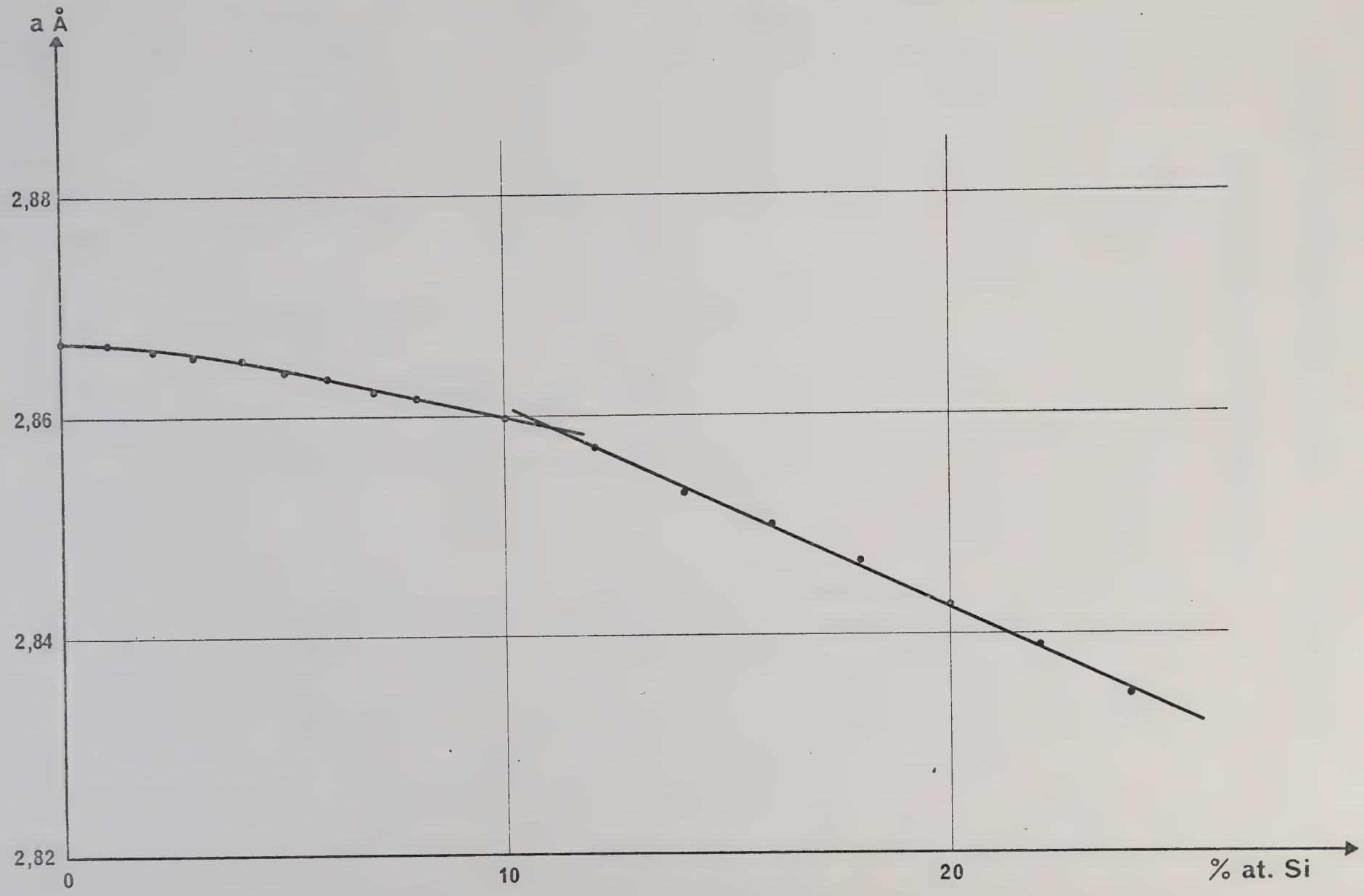


Fig 13

Evolution du paramètre de la solution solide α Fe (Ge-Si)

pour 20 % at. de substituant Ge + Si

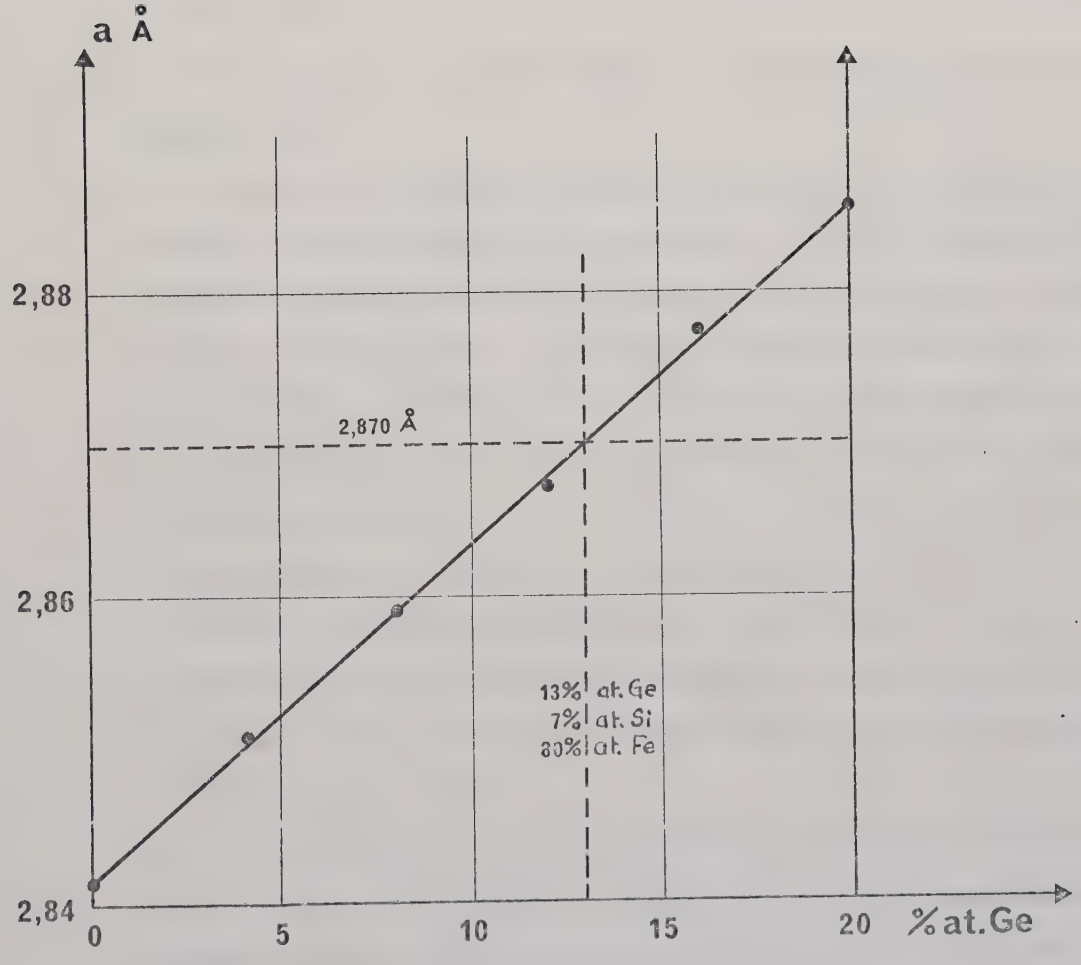


Fig 14

Ces teneurs sont reportées sur un diagramme ternaire et en joignant les points figuratifs de ces concentrations, nous obtenons la courbe équiparamètre de 2,870 Å. La figure 15 page 45 regroupe les courbes équiparamètres dans la solution solide αFe(Ge + Si).

Ces courbes présentent toutes une brusque variation de direction pour une teneur de 12 % at. de substituant (Si + Ge). C'est vers cette teneur qu'apparaît l'ordre, aussi bien dans la solution solide αFe-Ge que dans αFe-Si. La droite AB sépare deux domaines dans la zone de la solution solide αFe(Ge + Si) : le domaine XAB, solution solide désordonnée et le domaine au-delà de AB, solution solide avec surstructure.

- A l'intérieur du domaine XAB, les courbes équiparamètres s'incurvent légèrement.
- A l'intérieur de l'autre domaine (surstructure), il faut noter que la courbe correspondant à un paramètre 2,885 Å est parallèle à l'axe des teneurs en germanium. Ceci traduit le fait qu'à teneur constante en silicium (0,4 % at. Si), le paramètre reste constant entre 12 et 24 % at. de substituant, quelle que soit la teneur en germanium. L'explication de ce phénomène est que le paramètre de la solution solide αFe-Ge demeure constant à partir de 12 % at. Ge (figure 4 page 18). Ce fait se reproduit pour la courbe correspondant à un paramètre de 2,880 Å. La teneur constante en silicium est cette fois-ci 2,6 % at. Les courbes relatives à des paramètres inférieurs ne sont plus parallèles aux précédentes et l'écart au parallélisme est d'autant plus marqué que le paramètre est plus petit.

  Pour ces courbes l'influence du silicium devient plus importante et nous avons constaté (figure 13 page 42) que le paramètre de la solution solide ordonnée αFe-Si continue à décroître au-delà de 12 % at. Si. Pour les deux premières courbes correspondant aux paramètres 2,885 et 2,880 Å, la teneur en silicium est faible et c'est le germanium qui impose la constance du paramètre. Pour les suivantes, la teneur en silicium augmente et la courbe s'écarte de plus en plus du parallélisme à l'axe des teneurs en germanium.

...

Courbes équiparamètres de la solution solide αFe (Ge – Si)

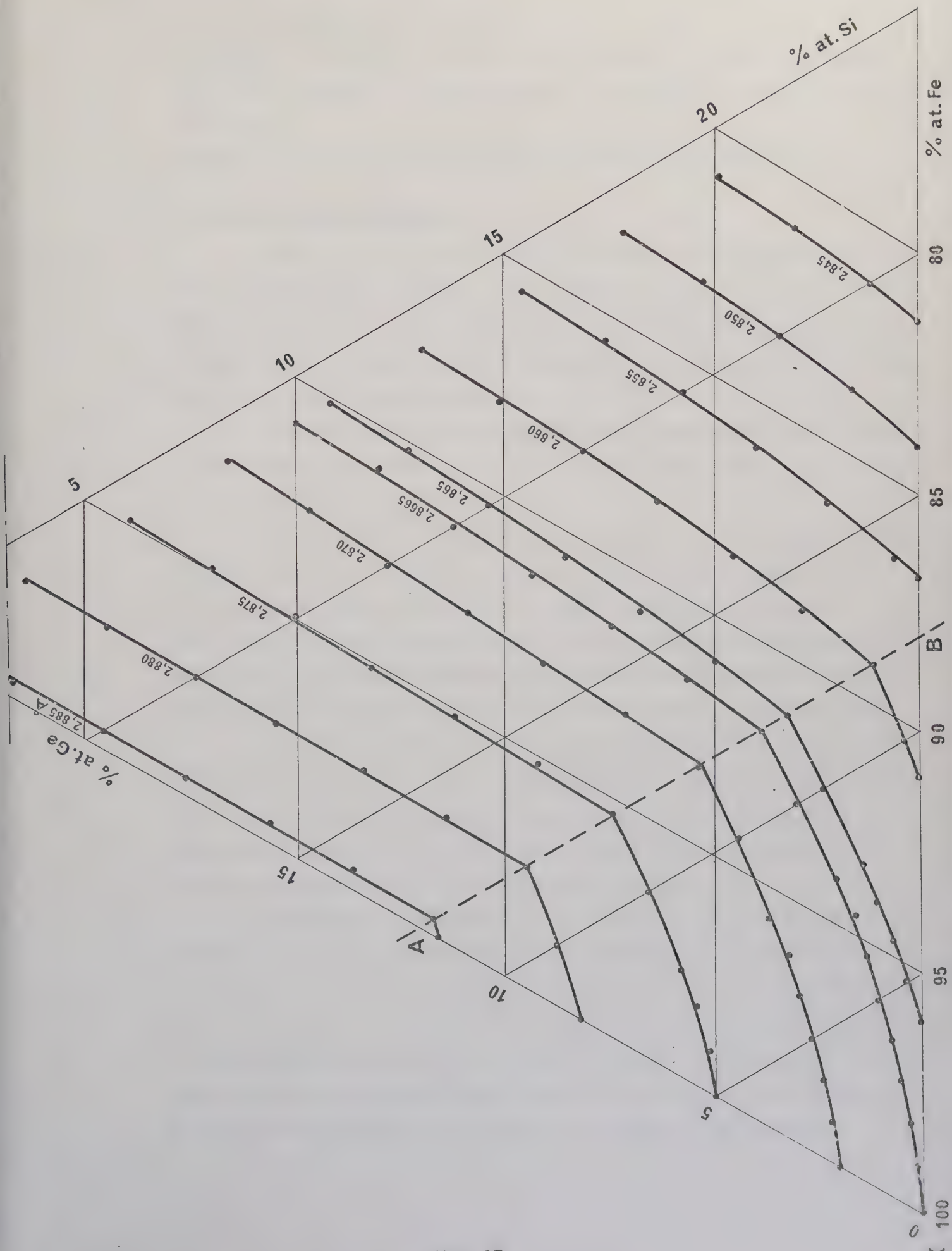


Fig 15

Ce diagramme permet de :

- déterminer le paramètre d'une solution solide αFe(Ge + Si), quelle que soit la teneur, par interpolation, si nécessaire, avec une précision de 0,002 Å ;
- tracer , par interpolation, la courbe pour un paramètre donné.

3. Etude thermomagnétique

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution des températures de Curie en fonction de la teneur en silicium dans la solution solide αFe-Si (figure 16 page 47). Le cycle thermique choisi pour la détermination de la température de Curie permet de maintenir les alliages de teneur supérieure à 11 %, à l'état ordonné.

Les courbes thermomagnétiques sont réversibles. Sur la figure 16, nous pouvons constater un léger changement de pente, vers 11 % at. Si, dû à l'apparition de l'ordre.

Si nous superposons l'évolution des points de Curie des alliages fer-germanium et fer-silicium, nous constatons que les deux courbes se coupent à la teneur de 17 % at., ce qui correspond à un point de Curie de 660°. A concentration égale, le silicium abaisse davantage le point de Curie que le germanium pour des teneurs inférieures à 17 % at. Pour des concentrations supérieures, c'est le contraire qui se produit.

Nous avons déterminé les courbes iso "point de Curie" suivant la méthode employée pour construire les courbes équiparamètres. Elles sont représentées sur la figure 17 page 48. Le point de Curie de la solution solide limite αFe-Ge étant 613°, nous n'avons pas tracé de courbe au-delà de 19 % at. de substituant (Si + Ge).

Le fait que les courbes θ_c = f (% Ge) et θ_c = f (% Si) se coupent vers 17 % at., se retrouve sur la figure 17 sur laquelle nous avons tracé en pointillé la droite correspondant à 17 % at. de substituant (Si + Ge). Nous avons vérifié, par interpolation entre les courbes de variation de point de Curie pour 16 % et 18 % at. de substituant (Si + Ge), que cette droite représente sensiblement l'isotherme de 660°. A gauche de cette droite, il est aisé de constater, d'après l'inclinaison de

...

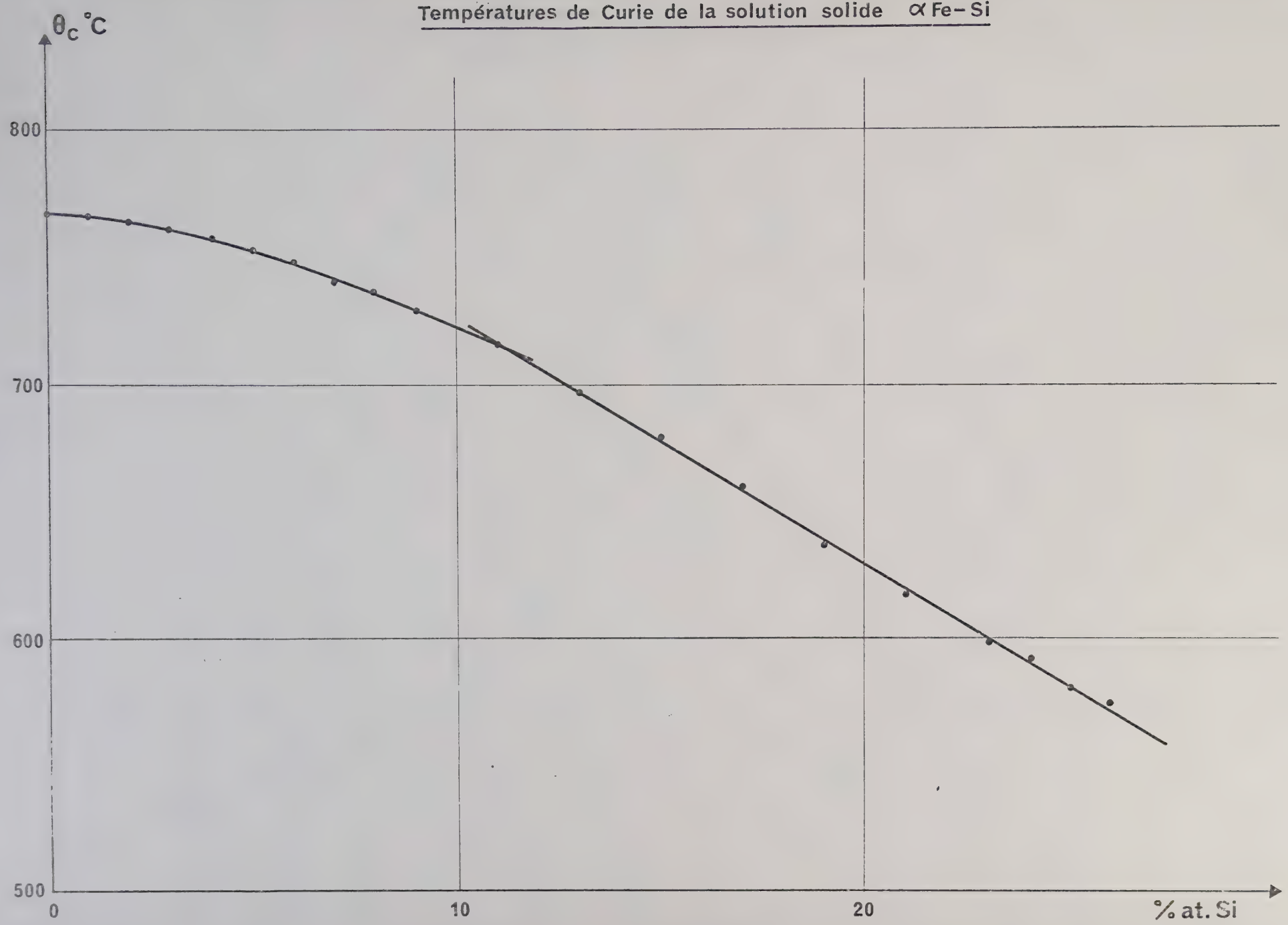

Températures de Curie de la solution solide α Fe–Si
θc °C
800
700
600
500
0
10
20
% at. Si

Fig 16

Courbes iso "point de Curie" dans la solution solide αFe (Ge-Si)

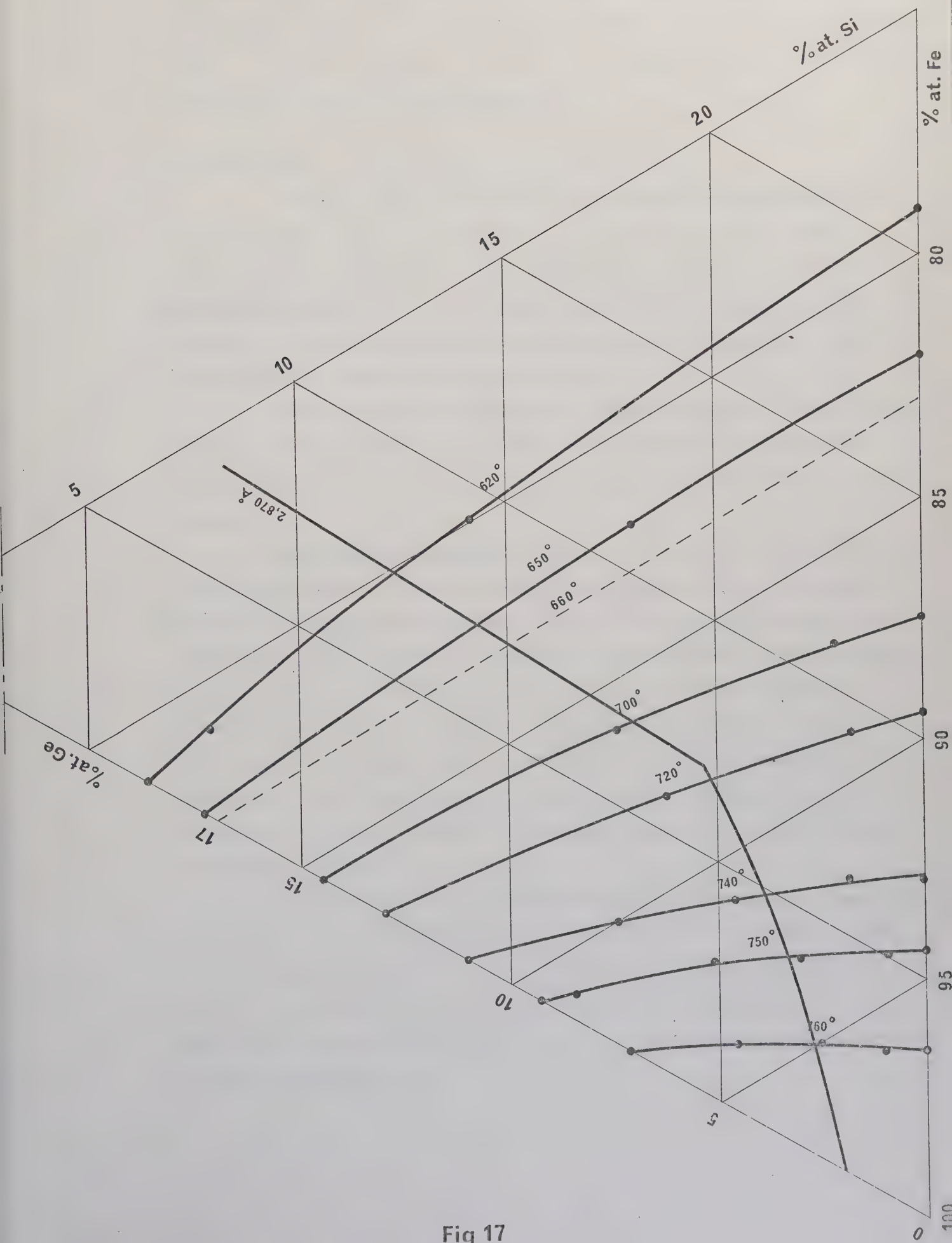


Fig 17

l'isotherme de 700°, par exemple, qu'il faut plus de germanium que de silicium pour abaisser le point de Curie à 700°. A droite de cette droite, il faut, au contraire, plus de silicium que de germanium pour abaisser le point de Curie à 620°, par exemple.

4. Conclusion

Comme nous l'avions prévu, les courbes équiparamètres et les courbes iso "point de Curie" sont presque orthogonales, comme le montre la figure 17 page 48, sur laquelle nous avons tracé la courbe équiparamètre de 2,870 Å. Elles se coupent en fait suivant un angle d'environ 70°, ce qui permet d'atteindre la teneur en germanium et en silicium du point d'intersection, avec précision.

Nous sommes maintenant en mesure d'examiner si la connaissance du paramètre et de la température de Curie d'un alliage de la solution solide α Fe(Ge + Si), suffit pour déterminer sa composition avec précision.

Les courbes équiparamètres sont tracées à l'aide de nombreux points expérimentaux, et il est facile d'interpoler entre deux courbes pour placer une valeur de paramètre à 0,001 Å près. Par contre, les courbes iso "point de Curie" bénéficient d'une détermination expérimentale moins précise, surtout aux environs de 17 % at. de substituant, domaine dans lequel le germanium et le silicium abaissent le point de Curie du fer de la même façon. Jusqu'à 15 % at. de substituant (Si + Ge), la précision sur la concentration en silicium et en germanium est de l'ordre de $\pm$ 0,5 % at. Au-delà, on ne peut espérer une erreur absolue inférieure à $\pm$ 1 % at.

En définitive, si la méthode envisagée ne peut être considérée comme un procédé de dosage précis, elle peut servir à connaître, avec une bonne approximation, la composition d'un alliage de la zone αFe (Ge + Si), connaissant son paramètre cristallin et sa température de Curie, et elle peut permettre de prévoir ces deux grandeurs à partir de la composition d'un alliage.

...

CHAPITRE IV

PREPARATION ET ETUDE DE TÔLES FER - GERMANIUM ET FER - GERMANIUM - SILICIUM

Cette étude a nécessité l'utilisation de techniques de préparations nouvelles (fusion, recuits, laminage, ...), la mise au point de méthodes analytiques pour doser le silicium, le germanium et le carbone. Les caractéristiques physiques que nous désirions mesurer nous ont conduit à réaliser des appareils de mesure qui n'existaient pas au laboratoire. Le premier paragraphe de ce chapitre présente ces méthodes expérimentales.

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Four à recuit

Il nous a fallu concevoir un four permettant le recuit sous hydrogène, de tôles de longueur maximum 210 mm. Il est absolument nécessaire d'opérer avec de l'hydrogène pur, surtout dans le cas des alliages contenant du silicium, afin d'éviter toute trace d'oxydation. Le point de rosée de ce gaz doit être inférieur à - 80° C, comme le signale Howard (25). Après de nombreux essais, nous avons réalisé l'appareil reproduit sur la figure 18 page 51.

L'hydrogène, Air Liquide de qualité "U", circule tout d'abord dans une cartouche contenant de l'alumine palladiée, (De-Oxo, comptoir Lyon-Alemand), qui transforme l'oxygène en vapeur d'eau. Le gaz traverse ensuite deux pièges, montés en série, placés dans l'azote liquide, ce qui permet de le débarasser de toute sa vapeur d'eau.

Le point de rosée est contrôlé à l'aide d'un hygromètre construit par nos soins : il est constitué d'un tube de cuivre terminé par un récipient

...

Shèma du four à recuit

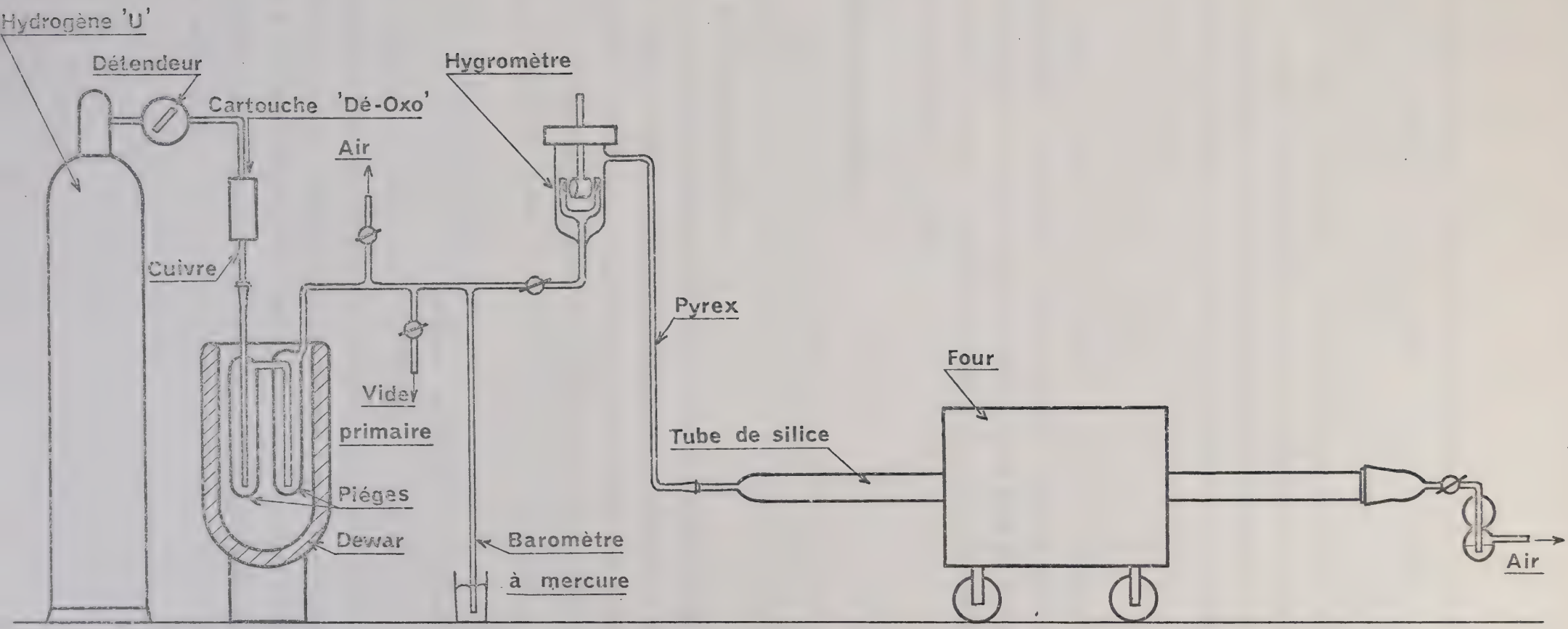


Fig 18

cylindrique dont les faces externes sont nickelées. Ce tube est rempli d'un mélange d'acétone et de carboglace. L'hydrogène vient en contact avec les faces brillantes refroidies : l'absence de buée condensée sur ces miroirs correspond à un point de rosée convenant aux expériences.

Le tube laboratoire est en silice transparente et mesure deux mètres, ce qui élimine les problèmes du refroidissement de ses extrémités. Il est placé dans un four Adamel, type T5HT, qui permet de fonctionner en régime jusque vers 1150° C. Il est possible de programmer le chauffage et le refroidissement du four.

L'étanchéité du tube est assurée à l'aide de rodages. Un vide primaire peut être réalisé dans cette enceinte, ce qui permet une purge rapide de l'appareil. Un baromètre constitué d'un tube de pyrex plongeant dans du mercure, sert à contrôler l'étanchéité et prévient tout risque de surpression à l'intérieur du tube.

2. Techniques analytiques

Nous avons été amenés à mettre au point des méthodes analytiques permettant de doser le germanium, le silicium et le carbone dans les tôles en expérimentation.

Nous avons d'abord essayé de doser ces éléments par voie chimique, car c'est cette méthode qui s'adaptait le mieux au matériel dont nous disposions, mais il est apparu que si nous obtenions de bons résultats, les opérations de dosage s'avéraient beaucoup trop longues. Nous nous sommes alors tournés vers des méthodes physiques plus rapides.

a) Dosage du germanium

Nous avons essayé d'appliquer la méthode colorimétrique proposée par Boltz et col. (26), mais le silicium et surtout l'ion ferrique gênent. La technique préconisée par Hollness (27), précipitation du germanium par le tannin, semblait mieux adaptée ; toutefois la nécessité de procéder à une séparation du fer rend ce procédé trop long. Nous avons alors adapté à notre problème une méthode microgravimétrique mise au point par Labbé (28).

...

- Gravimétrie du germanium à l'état de germanimolybdate de tétraphénylarsonium

La prise d'essai d'alliage est dissoute dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Le complexe germanimolybdique est alors formé en milieu acide 0,1 N à l'aide d'un excès de molybdate d'ammonium, puis rapidement précipité à froid par une solution aqueuse de chlorure de tétraphénylarsonium $(C_6H_5)_4AsCl$.

Il se forme en même temps un précipité de molybdate de tétraphénylarsonium qui repasse en solution en tamponnant à pH 7. Le précipité de complexe germanimolybdique est alors filtré et rincé une dizaine de fois puis séché vers 140° et enfin pesé. Le corps formé $GeMo_{12}O_{40}\left[(C_6H_5)_4AsCl\right]_4$, de masse moléculaire 3397 possède un facteur analytique très intéressant : 0,02137.

Dans le cas présent, la méthode ne s'adapte pas d'une façon satisfaisante, et ceci pour deux raisons :

- l'ion Fe^{3+} est gênant car l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ est peu soluble vers pH 7. Il est possible de le maintenir en solution durant la filtration en tamponnant avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée en acétate de sodium, mais la filtration est alors rendue plus longue en raison de la grande force ionique de la solution ;
- le silicium gêne considérablement car il donne le complexe silicomolybdique dans les conditions de pH choisies, ce qui conduit à la formation d'un corps semblable à celui obtenu avec le germanium : $SiMo_{12}O_{40}\left[(C_6H_5)_4AsCl\right]_4$. Il est donc absolument nécessaire d'opérer, préalablement au dosage, la séparation du silicium et du germanium en éliminant $GeCl_4$ par distillation.

Cette méthode a été abandonnée et nous nous sommes tournés vers la colorimétrie.

...

- Colorimétrie du complexe formé par le germanium avec la phénylfluorone -

Cette méthode est inspirée de celle mise au point par Monsieur Boulin à l'I. R. S. I. D.

L'alliage est dissous à l'aide d'un mélange H_2SO_4-HNO_3 (1/3-2/3), dans la cuve d'un petit appareil à distiller. Après addition d'acide chlorhydrique, le chlorure de germanium $GeCl_4$ est distillé et recueilli dans une éprouvette remplie d'eau, placée dans la glace. Après dilution à un volume donné, l'acidité est dosée par la soude. L'acidité est ajustée à la valeur 3N par un mélange H_2SO_4-HCl (58 cc d'H_2SO_4 de densité 1, 83 et 87 cc d'HCl de densité 1, 18). On ajoute alors du tampon acétique, de l'alcool polyvinylique en solution aqueuse et de la phénylfluorone ; la photométrie, à 506 nm en cuve de 1 cm est effectuée une heure après. Une heure est en effet nécessaire pour assurer la formation complète du complexe coloré : l'alcool polyvinylique permet de maintenir le complexe en solution.

L'indication lue sur le cadran de mesure du spectrophotomètre Jean et Constant, proportionnelle à la densité optique de la solution, est portée sur une courbe d'étalonnage qui est dans ce cas une droite. Pour tracer cette droite nous avons mesuré les densités optiques de solutions étalons préparées à l'aide de GeO_2 en concentrations échelonnées. Nous avons obtenu, par exemple, pour un échantillon titrant 1 % de germanium, les valeurs suivantes : 1, 00 - 0, 98 - 1, 01 %.

Cette méthode donne toute satisfaction mais comme elle est très longue elle n'est pas du tout adaptée aux dosages de grandes séries d'échantillons.

- Dosage par fluorescence X -

Nous avons alors envisagé une méthode de dosage physique présentant l'avantage d'une grande rapidité : la fluorescence X.

Les premiers essais ont été réalisés avec un appareil de la Compagnie Générale de Radiologie, d'un modèle ancien en ce qui concernait l'alimentation du tube. Nous avons travaillé par émission secondaire avec une anticathode de molybdène et un cristal analyseur de fluorure de

...

lithium. Cette méthode est très vite apparue intéressante mais inutilisable avec le matériel dont nous disposions. L'intensité filament du tube RX n'étant pas stabilisée, des écarts de 10 % sur les comptages relatifs à un même échantillon rendaient les résultats inexploitables.

Nous avons pu alors avoir accès à un appareil Philips donnant toute satisfaction et également à du matériel Siemens d'excellente qualité lui aussi. Nous avons utilisé les radiations $K\alpha$ de l'or avec l'appareil Philips et $K\alpha$ du chrome avec le Siemens, le cristal analyseur étant dans les deux cas le fluorure de lithium. Les étalons ont été dosés par colorimétrie du complexe formé avec la phénylfluorone. Le dosage des échantillons se fait par référence à une courbe d'étalonnage, qui est d'ailleurs une droite passant par l'origine. Nous avons ainsi dosé tous les produits préparés par les aciéries d'Imphy. La précision sur la teneur en germanium est de 1 % en valeur relative ($4,24 \pm 0,04$ %). La reproductibilité est bonne.

b) Dosage du silicium

Pour doser cet élément nous avons employé tout d'abord une méthode chimique, puis nous avons mis au point le dosage par fluorescence X ce qui nous a permis de doser le germanium et le silicium dans les mêmes conditions.

- Gravimétrie du silicium

C'est la méthode classique de dosage du silicium. L'échantillon métallique, qui doit présenter la plus grande surface possible à l'attaque, est dissous dans l'acide nitrique. Après la mise en solution on élimine le germanium sous forme de chlorure en ajoutant de l'acide chlorhydrique et en évaporant, ceci plusieurs fois.

La silice est alors insolubilisée en milieu perchlorique à chaud. Une reprise de la solution par l'acide chlorhydrique permet de redissoudre les sels cristallisés. Après filtration, lavage, calcination vers 1000° C, la silice formée est pesée. Une vérification de la pureté de la silice est effectuée par volatilisation par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique. En soignant les conditions de filtration, la précision obtenue est de l'ordre de 2 % en valeur relative ($2,25 \pm 0,04$ %). Les étalons ont

...

été dosés par cette méthode.

- Fluorescence X -

Dans le cas du silicium il est indispensable d'employer une anticathode au chrome et un cristal analyseur de pentaérythritol. Il est nécessaire de travailler sous vide, l'air absorbant le rayonnement à analyser. Le dosage est identique à celui du germanium ; la courbe d'étalonnage est une droite. Les teneurs en silicium peuvent être déterminées à 3 % près en valeur relative (exemple 2, 45 $\pm$ 0, 07).

c) Dosage du carbone

Le carbone avilit les propriétés magnétiques des fer-silicium, aussi est-il indispensable de connaître sa teneur dans les tôles que nous préparons. Nous avons utilisé pour ce faire, la chromatographie en phase gazeuse. Les dosages ont été effectués au laboratoire de Monsieur Montuelle au C. E. C. M. de Vitry.

L'échantillon massif, d'un poids optimum de 200 mg, est placé dans une nacelle en cuivre refroidie, à l'intérieur d'un tube en pyrex. Après une purge, ce tube est balayé par un courant d'oxygène purifié sur tamis moléculaire de porosité 5A, placé dans la glace. L'échantillon métallique est alors chauffé par une spire de cuivre, concentrique au tube, alimentée par un générateur haute fréquence. Il s'enflamme et les gaz de combustion, dont le gaz carbonique, sont piégés dans l'azote liquide après avoir été entraînés par l'oxygène. Un courant d'hélium remplace alors l'oxygène ; après réchauffage du piège, l'hélium entraîne les gaz à travers la colonne du chromatographe. L'élution, par l'hélium, des gaz adsorbés sur la colonne étant sélective, le gaz carbonique désorbe après l'oxygène. Les gaz libérés passent dans un catharomètre qui constitue l'élément de mesure du chromatographe de marque Aérograph. Les effets de la variation de conductibilité thermique sont enregistrés à l'aide d'un Graphispot (Sefram) et chaque gaz donne sur le papier, un pic d'amplitude proportionnelle à la teneur.

L'enregistreur est étalonné à l'aide de quantités connues de gaz carbonique et nous pouvons atteindre ainsi la teneur des gaz de combustion, en gaz carbonique.

...

La précision est de l'ordre de 5 % sur la concentration en carbone. Nos échantillons ont révélé une teneur moyenne en carbone de 30 ppm, ce qui est avantageux du point de vue des propriétés magnétiques.

3. Appareil de mesures magnétiques

Les caractéristiques magnétiques des tôles (perméabilité maximum, champ coercitif, induction rémanente) ont été déterminées à l'aide d'un perméamètre Iliovici, de la Compagnie des Compteurs. Nous avons choisi cette méthode de préférence à celle du tore, pour des raisons technologiques, cette dernière méthode nécessitant un oscillographe cathodique que le laboratoire ne possédait pas.

Le schéma électrique de l'appareillage est reproduit dans la figure I9 page 58. La partie encadrée de noir représente l'appareil tel qu'il est livré. Il a fallu déterminer les valeurs des résistances nécessaires pour couvrir tout le domaine de mesure que nous désirions exploiter.

Un système de commutation entre les circuits H1, H2, C1, C2 a été mis au point, ce qui nous a permis d'éviter la multiplication des résistances, le même rhéostat servant successivement dans des circuits différents.

Le principe de fonctionnement est le suivant. L'échantillon, en forme de barreau parallélépipédique, est constitué par un empilement de tôles. Sa section maximum est de 1 cm^2 et sa longueur minimum de 20 cm. Il est placé à l'intérieur d'une bobine portant un enroulement b parcouru par un courant réglable I qui crée le champ magnétique. Le circuit magnétique de l'échantillon est fermé par la culasse d1 portant l'enroulement b1. Etant donné que la reluctance des joints entre le barreau et la culasse d1 n'est pas nulle, il existe une force magnétomotrice entre chaque extrémité du barreau et la culasse d1. La culasse d2 permet de mesurer, à l'aide d'un fluxmètre de précision, cette force magnétomotrice si nous l'annulons en faisant circuler un courant I1, dit courant de compensation, dans l'enroulement b1, le circuit magnétique, constitué du barreau et de la culasse d1, se comporte alors comme un tore.

...

Schéma du Perméamètre Iliovici

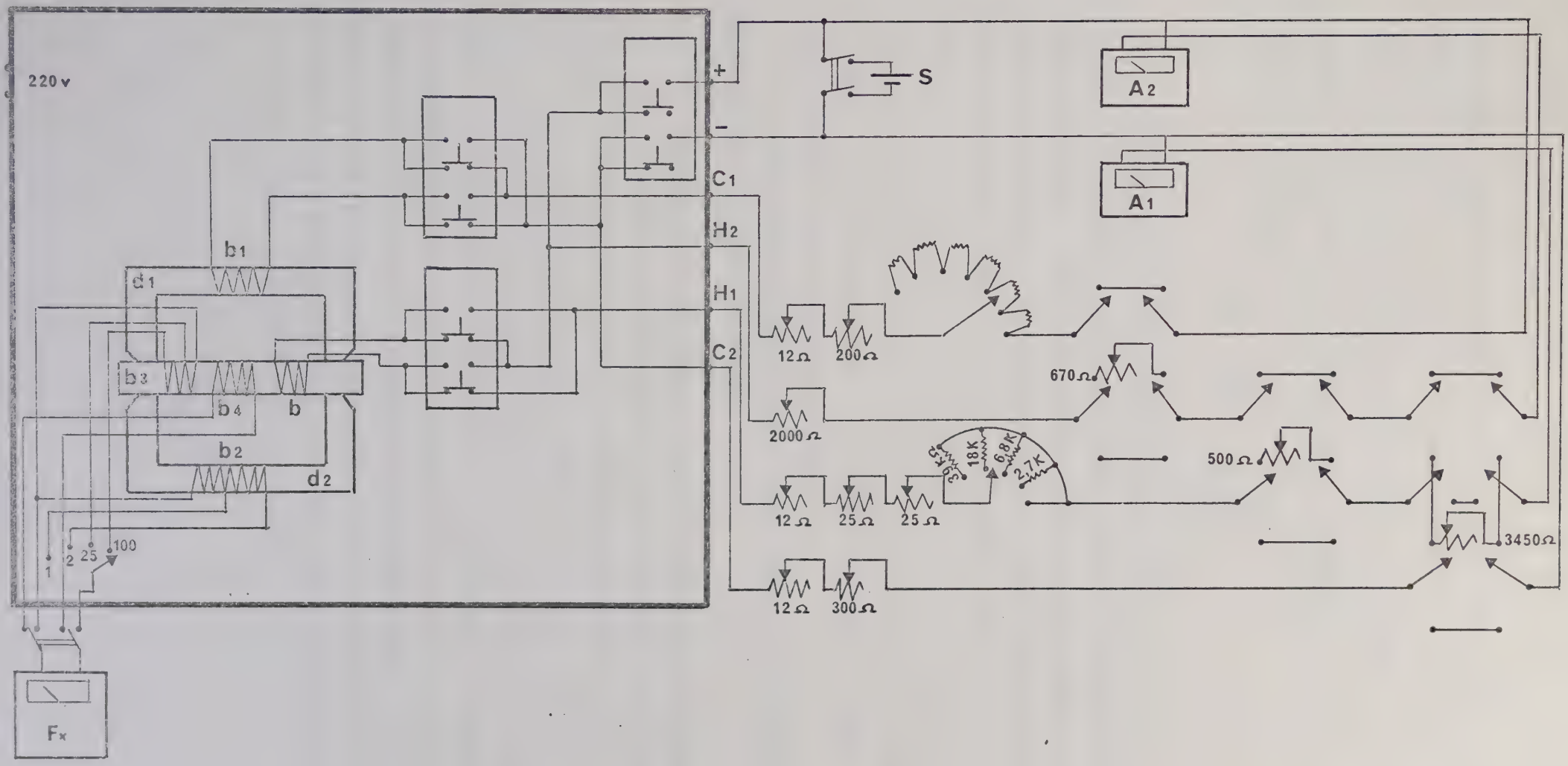


Fig 19

Le flux Φ traversant l'échantillon est mesuré à l'aide de la bobine b3, reliée au fluxmètre. L'induction dans l'échantillon vaut alors $\mathcal{B} = \frac{\Phi}{S}$, où S est la section de celui-ci. D'autre part, le champ magnétisant a pour formule, pour la bobine considérée, H = 100.I. La perméabilité se déduit :

$$\mu = \frac{\mathcal{B}}{H} = \frac{\Phi}{100.I.S}$$

Nous avons utilisé le perméamètre dans sa formule originale pour les mesures sur les alliages fondus. Lors de l'étude des tôles obtenues par frittage, nous avons modifié la bobine de mesure de façon à pouvoir effectuer les mesures sur une seule tôle. La technique du frittage ne permettant pas de produire trente tôles. Nous avons fabriqué une carcasse en plexiglass, b4, sur laquelle nous avons fait bobiner 600 spires (la bobine originale n'en comportait que 100), afin d'augmenter la sensibilité de l'appareil. Cette nouvelle bobine prend la place du barreau à l'intérieur de la bobine de champ.

Nous allons expliquer succinctement le mode opératoire à suivre pour le relevé des courbes.

a) Détermination de la courbe de première aimantation

Le barreau de tôles est tout d'abord désaimanté en lui faisant subir des cycles d'aimantation de valeurs décroissantes. Afin de décrire la courbe de première aimantation, le champ H est établi à une valeur minimum de 0,1 oe qui augmentera au cours de la mesure. Pour chaque valeur de champ, il est nécessaire de régler la compensation. Ce réglage s'opère à l'aide des rhéostats du circuit C1. La compensation réglée, nous procédons à la mesure de variation de flux $\Delta\Phi$ dans la tôle lorsque le champ passe de la valeur + H à la valeur - H. La mesure est effectuée à l'aide du fluxmètre sur lequel est branchée la bobine b4. L'induction en gauss est donnée par la formule :

$$\mathcal{B} = \frac{10^4.\Delta\Phi}{12.S},$$

...

dans laquelle $\Delta\Phi$ est exprimée en 10^{-4} Weber, S, section de la tôle en mm^2 et où 12 représente une constante liée à la bobine de mesure.

Une valeur d'induction est obtenue pour chaque valeur de champ, ce qui permet de tracer la courbe $\beta = f(H)$; la pente de la tangente à la courbe, issue de l'origine, donne la perméabilité maximum. La figure 20 page 61 montre la courbe de première aimantation d'une tôle fer-germanium.

b) Détermination du cycle d'hystérésis

Déterminer le cycle d'hystérésis consiste à mesurer la variation de flux $\Delta\Phi$ dans la tôle, créée par une variation de champ ΔH. Il s'agit d'une méthode différentielle qui permet de construire la courbe $\beta = f(H)$ à partir de variations mesurées $\Delta\Phi$ de Φ donc de variations $\Delta\beta$ de β.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées : méthode d'Ewing, de Rowland. Nous allons décrire celle qui est particulière au perméamètre Iliovici.

La tôle est désaimantée comme précédemment. Le champ est établi à une valeur Hmax pour laquelle la tôle est saturée, en réglant le courant I. La compensation est effectuée par réglage du courant Il. Les valeurs de Hmax et de Il demeureront inchangées pendant le relevé du cycle.

Le perméamètre est muni d'un commutateur à trois positions : + H, 0, - H. Le champ maximum Hmax est établi en position + H. Le commutateur étant en position 0, nous choisissons un champ Hr dit "réduit" par réglage des rhéostats du circuit H2. La compensation est effectuée grâce au circuit C2.

Nous allons maintenant mesurer la variation $\Delta\beta$ qui se produit lorsque le commutateur passe de la position + H à la position 0, c'est-à-dire lorsque le champ passe de + Hmax à + Hr. Nous obtenons un $\Delta\beta$ relatif à un Δ H.

Une valeur de Hr, inférieure à la première, est alors fixée et un nouveau $\Delta\beta$, supérieur au précédent, est mesuré. Le relevé de la branche supérieure du cycle se termine lorque Hr atteint la valeur - Hmax

...

Courbe de 1ère aimantation d'une tôle fer-germanium

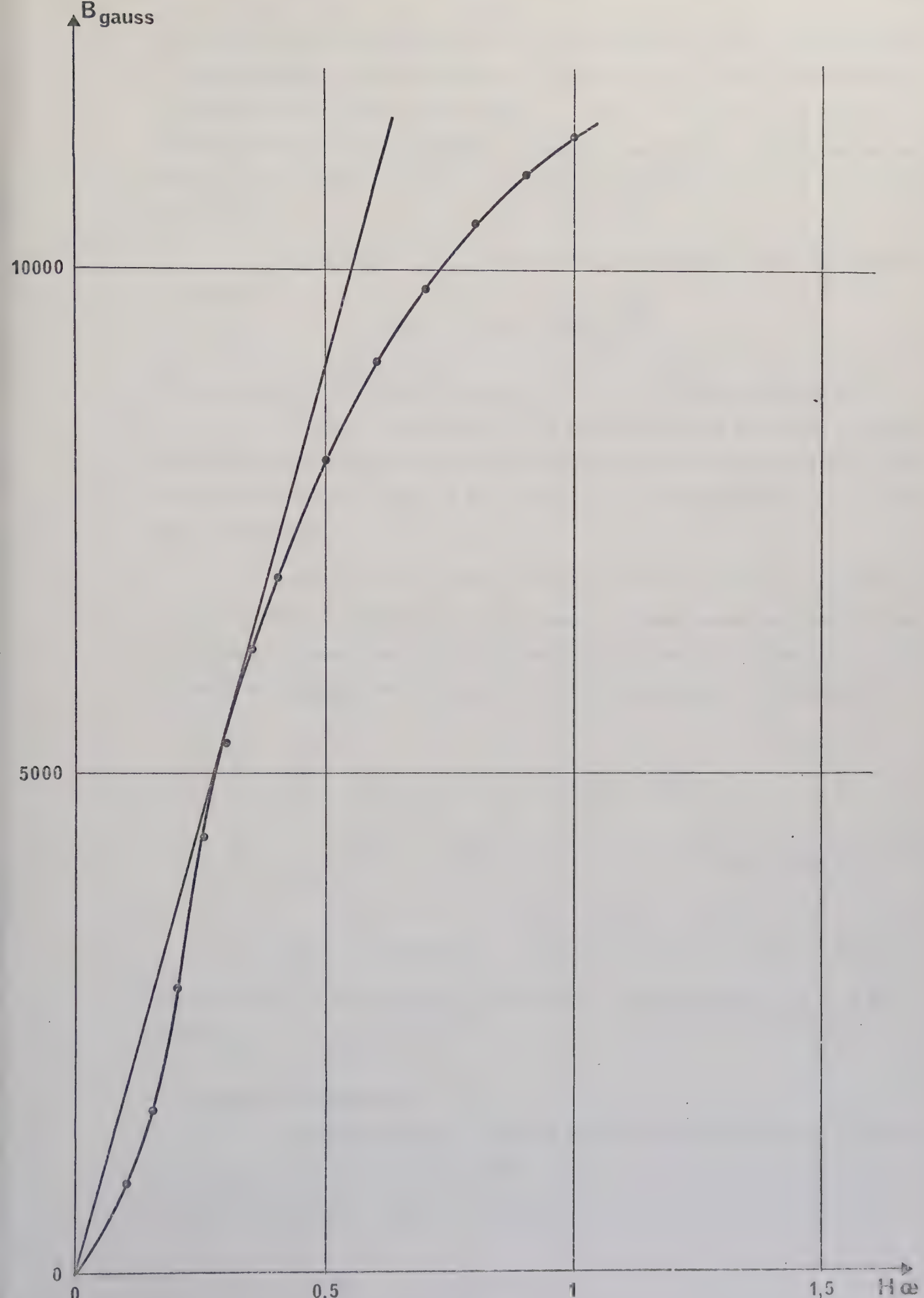


Fig 20

Pour décrire la branche inférieure, il faut mesurer les $\Delta\beta$ que l'on obtient lorsque le champ passe de - Hmax à - Hr, c'est-à-dire lorsque le commutateur passe de la position - H à 0. Le relevé de la branche inférieure se fait dans le même temps que celui de la branche supérieure. Pour chaque valeur de Hr, il faut relever le $\Delta\beta$ de + Hr à 0 et le $\Delta\beta$ de - H à 0.

La valeur de $\Delta\beta$ est donnée pour chaque valeur de Hr par la formule :

$$\Delta\beta = \beta_{max} - \frac{10^4 . \Delta\Phi}{6.S} ,$$

dans laquelle $\Delta\beta$ est en gauss, $\Delta\Phi$ en 10^{-4} Weber et S en mm^2.

Le cycle d'hystérésis $\beta = f(H)$ peut alors être tracé, ce qui permet d'atteindre les valeurs du champ coercitif et de l'induction rémanente. La figure 21 page 63 représente le cycle d'hystérésis d'une tôle fer-germanium.

Aux valeurs de champ élevées, il est nécessaire d'apporter une correction due au fait que le flux mesuré est plus important que le flux réel dans l'échantillon. Si S représente la section de l'échantillon et S_B la section moyenne des spires de la bobine de mesure, le flux mesuré vaut :

$$\Phi = S.\beta_{vraie} + (S_B - S)\mu_o . H \quad \text{d'où}$$

$$\beta_{vraie} = \frac{\Phi}{S} - \frac{S_B - S}{S} \mu_o . H \text{ , soit dans le système C.G.S.}$$

$$\beta_{vraie} = \beta_{apparente} - \frac{S_B - S}{S} . H \text{ où } \beta \text{ est en gauss et}$$

H en oersted. La correction, on le verra, n'est nécessaire que si H dépasse la valeur de 5 oe.

4. Mesure des densités

L'exploitation des mesures magnétiques nécessite la connaissance exacte de la section des tôles. Cette section est déterminée par le calcul, d'après les valeurs de la longueur, du poids et de la densité.

...

Cycle d'hystérésis d'une tôle fer-germanium

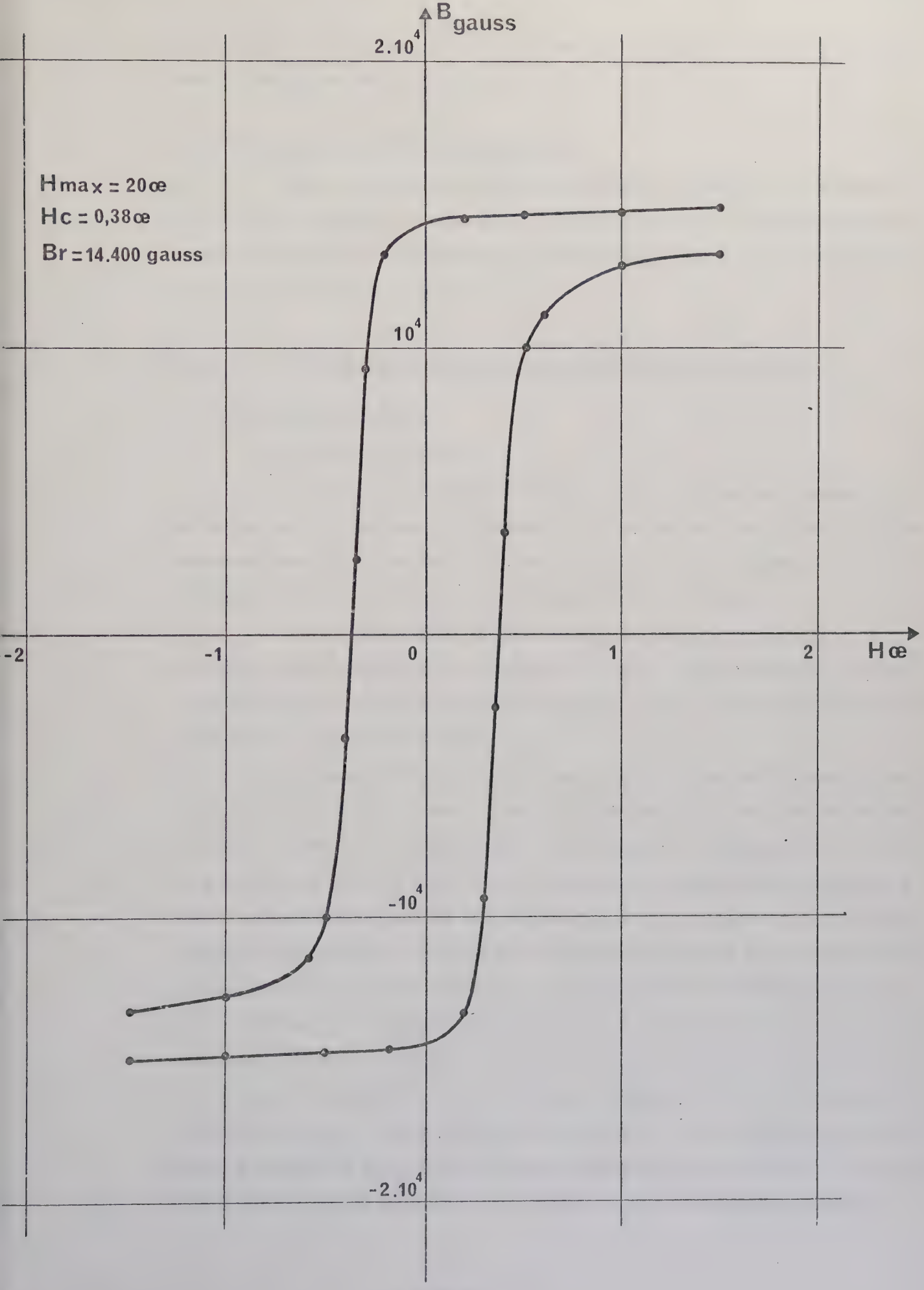


Fig 21

La densité est mesurée au pycnomètre, par rapport à l'eau. La correction de température a été effectuée.

5. Mesure de la résistivité électrique

Elle a été effectuée par mesure de la résistance de bandes de tôle de 10 x 120 mm. Du fait de la faible résistance de tels échantillons, nous avons utilisé un pont double de Thomson (A. O. I. P.) dont la gamme de mesure s'étend de 10^{-4} à 1,5 Ω.

II. ETUDE DE TÔLES FER-GERMANIUM OBTENUES PAR FUSION

1. Préparation des tôles

a) Fusion de l'alliage

Le premier procédé utilisé pour l'élaboration des lingots fut la fusion au four moyenne fréquence. Ce four de marque Balzers, d'une puissance de 16 kW, a été mis à notre disposition par Monsieur Montuelle, dans son laboratoire du C. E. C. M. de Vitry.

Nous avons utilisé du germanium en poudre de pureté 99,9 %, que nous avons réduit par l'hydrogène à 650°. Le fer employé a été soit du fer en poudre ex-carbonyle de pureté 99,9 % , soit du fer OH japonais en morceau, de pureté 99,8 %.

La grande différence entre les points de fusion du germanium, 943°, et du fer 1530°, nous a conduit à réaliser l'élaboration du lingot en deux étapes. Il a, tout d'abord, été préparé un alliage mère à 50 % de germanium et 50 % de fer, par frittage des éléments pulvérulents à 750°, en ampoule de silice scellée sous vide. Les phases Fe-Ge qui se forment diminuent les risques de distillation au cours de la fusion. Cet alliage mère est ensuite fondu avec une quantité de fer OH nécessaire pour atteindre la composition visée. Nous avons utilisé des creusets d'alumine frittée, enrobés de ciment alumineux Norton, de façon à former une "cruche" munie d'un bec. Le creuset contenant le fer OH est placé à l'intérieur du four, dans la spire d'induction. Le four fermé, une atmosphère d'argon est établie après purge soigneuse de l'enceinte. Nous avions tout d'abord essayé la fusion sous vide, mais le germanium distille

...

rapidement malgré le mode de préparation choisi. Un deuxième essai a été réalisé en atmosphère d'argon à la pression atmosphérique ; dans ce cas, la déperdition de calories par conduction de l'argon est telle que la fusion est rendue difficile. Nous avons choisi d'opérer sous une pression réduite d'argon de 40 cm de mercure. Dès que le fer OH est fondu, l'alliage mère est introduit dans le bain par un système approprié. L'homogénéisation du bain est obtenue en quelques secondes grâce au brassage provoqué par le courant moyenne fréquence. La coulée est effectuée , toujours sous argon, par basculement, dans une lingotière en cuivre.

Le lingot obtenu pèse environ 200 g. Il est usiné en forme de parallélépipède, ce qui élimine la retassure et l'oxydation superficielle difficilement évitable.

b) Laminages et recuits

Les laminages ont été effectués avec un laminoir Joliot équipé de rouleaux spéciaux pour laminage à chaud. Un laminage à chaud a tout d'abord été appliqué dans les conditions suivantes : le lingot est placé dans un four à 900° dans l'air puis laminé par faibles passes jusqu'à atteindre un taux de réduction de 80 % ; entre chaque passe, il est reporté dans le four. Le laminage à l'air provoque la formation d'une couche superficielle d'oxydes de quelques dixièmes de mm d'épaisseur.

Nous avons pu laminer avec succès jusqu'à une teneur de 4, 5 % pds Ge. Après ce corroyage, les laminés, d'une épaisseur de 2, 5 mm, sont placés dans le four à recuit sous hydrogène purifié et portés à 900° pendant 8 heures, afin d'obtenir la réduction des oxydes formés, une homogénéisation et la recristallisation.

Les alliages sont ensuite laminés à froid jusqu'à une épaisseur de 0, 3 mm, ce qui correspond à un taux de réduction de 88 %.

Les tôles obtenues sont découpées en bandes de 210 x 10 x 0,3mm, à la fraiseuse, et subissent alors deux recuits sous hydrogène purifié : l'un à 800° pendant 12 heures, l'autre à 1100° pendant 6 heures. Le refroidissement s'effectue à la vitesse de 60°/heure. Le premier recuit se déroule dans le domaine α , l'autre provoque le passage α/γ .

Les caractéristiques physiques sont mesurées après chaque

...

recuit. Un contrôle par micrographie permet de s'assurer de la recristallisation, de la taille des grains et de la porosité résiduelle.

2. Propriétés physiques des tôles fer-germanium

a) Les densités des tôles ont été mesurées au pycnomètre. Les valeurs trouvées ont été comparées à celles des densités théoriques. L'accord est bon, compte tenu de l'erreur expérimentale habituellement rencontrée dans de telles déterminations. La figure 22 page 67 représente l'évolution des densités mesurées en fonction de la teneur en germanium.

b) Nous avons mesuré la résistivité électrique au pont double de Thomson. Les conditions de recuit n'influent pas sur la valeur de cette grandeur. La figure 23 page 68 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la concentration en germanium.

Le germanium accroît beaucoup moins la résistivité du fer que le silicium, à teneur en poids identique. Par contre, pour une même teneur atomique, ces deux éléments ont la même influence sur la résistivité.

c) Les caractéristiques magnétiques, μ_M, H_c et B_r ont été déterminées au perméamètre Iliovici. La figure 24 page 69 représente l'évolution de la perméabilité maximum, en fonction de la teneur en germanium, pour les deux recuits considérés. Le tableau IV page 70 regroupe les valeurs de la perméabilité maximum, de l'induction à saturation, de l'induction pour un champ magnétisant de 20 oersteds, du champ coercitif et de l'induction rémanente pour un champ maximum de 20 oersteds. La précision sur la perméabilité maximum est de $\pm$ 50, sur l'induction, elle est de $\pm$ 50 gauss et sur le champ coercitif, elle vaut $\pm$ 0,02 oe.

Si nous examinons l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la teneur en germanium et du recuit appliqué, les remarques suivantes peuvent être faites :

- pour le recuit à 800°, le maximum de perméabilité est présenté par l'échantillon à 2,6 % . L'induction à saturation diminue à mesure que la concentration en germanium augmente ;
- avec le recuit à 1100°, tous les alliages subissent

...

Densités des tôles fer-germanium obtenues par fusion

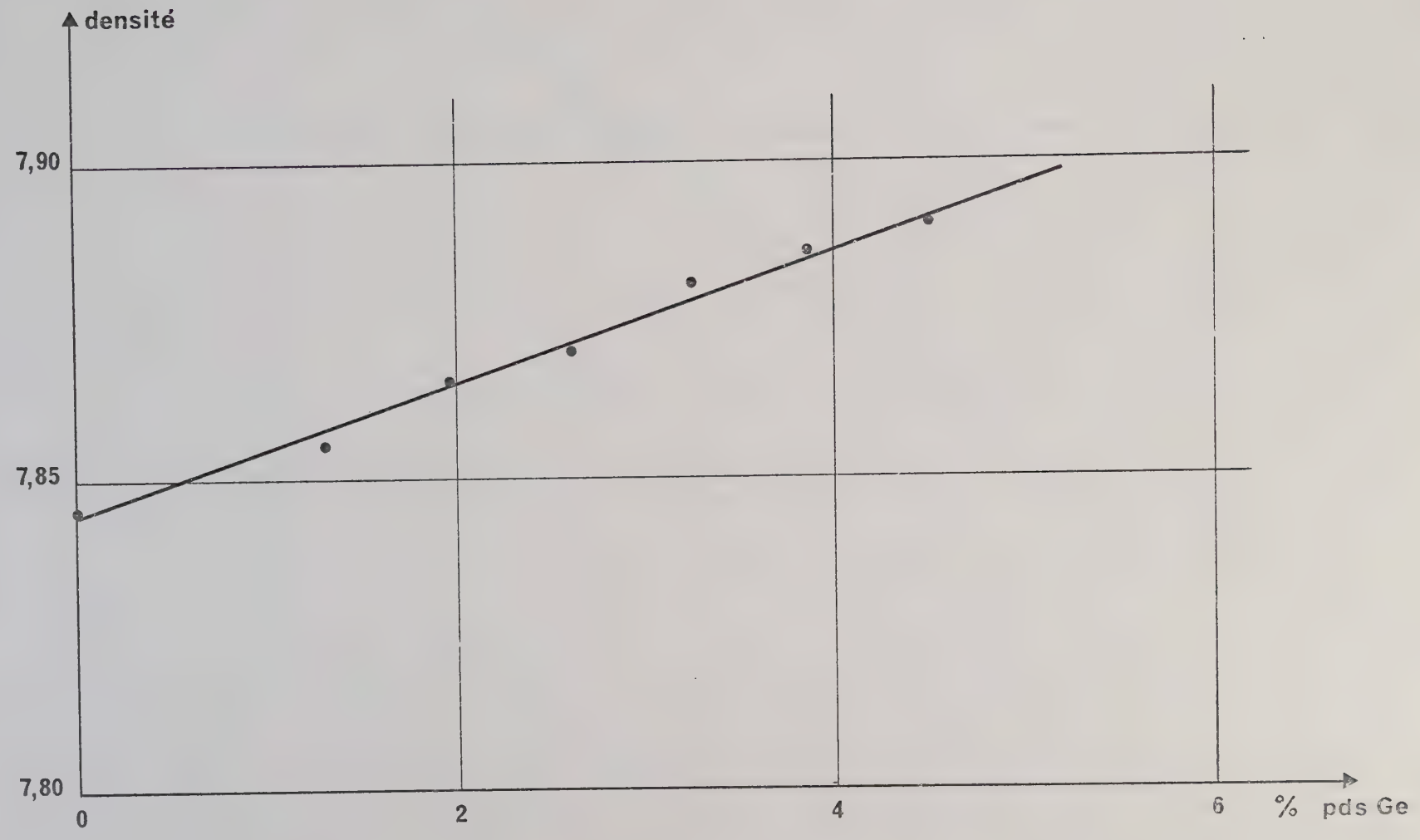


Fig 22

Résistivité des tôles fer-germanium obtenues par fusion

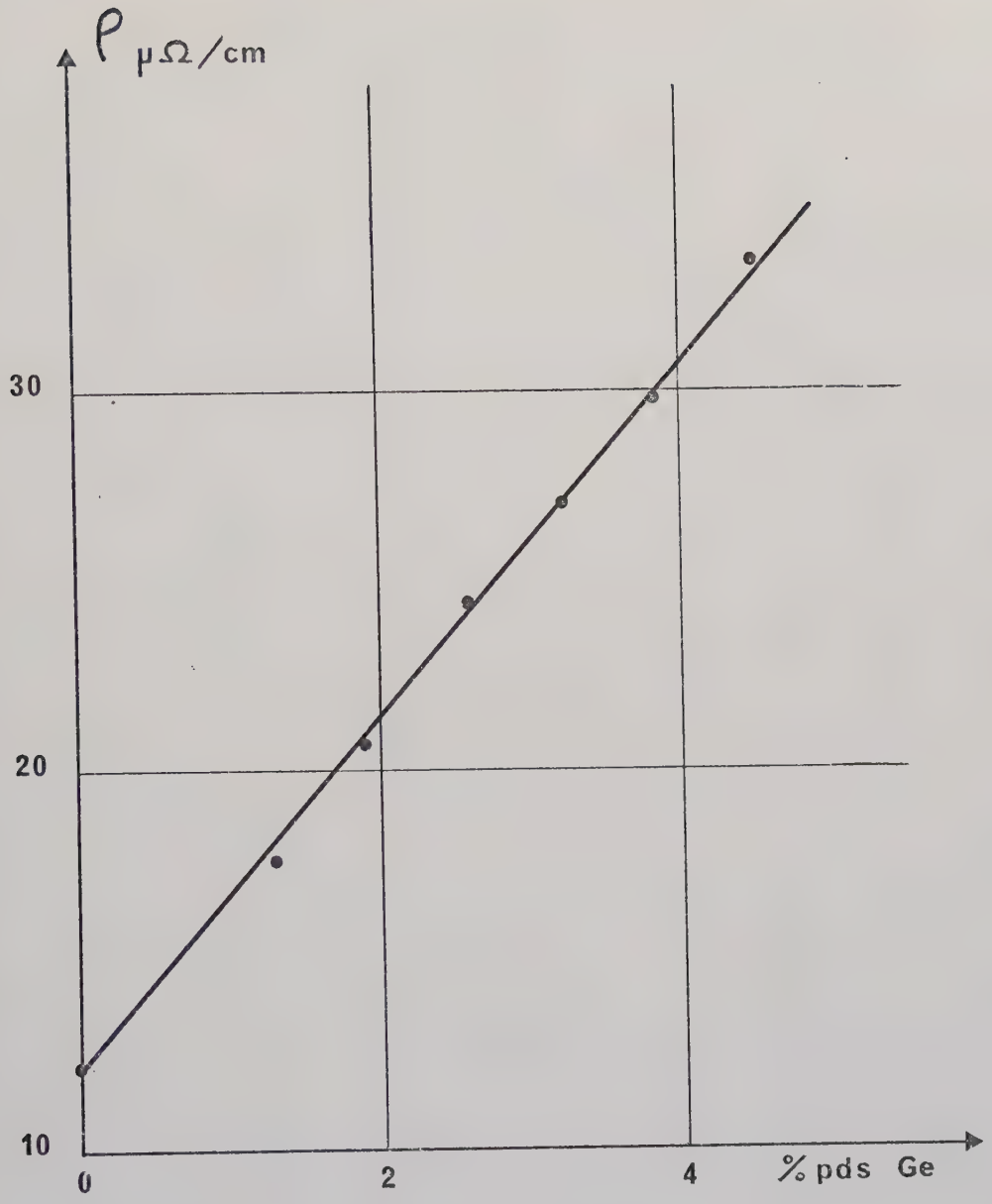
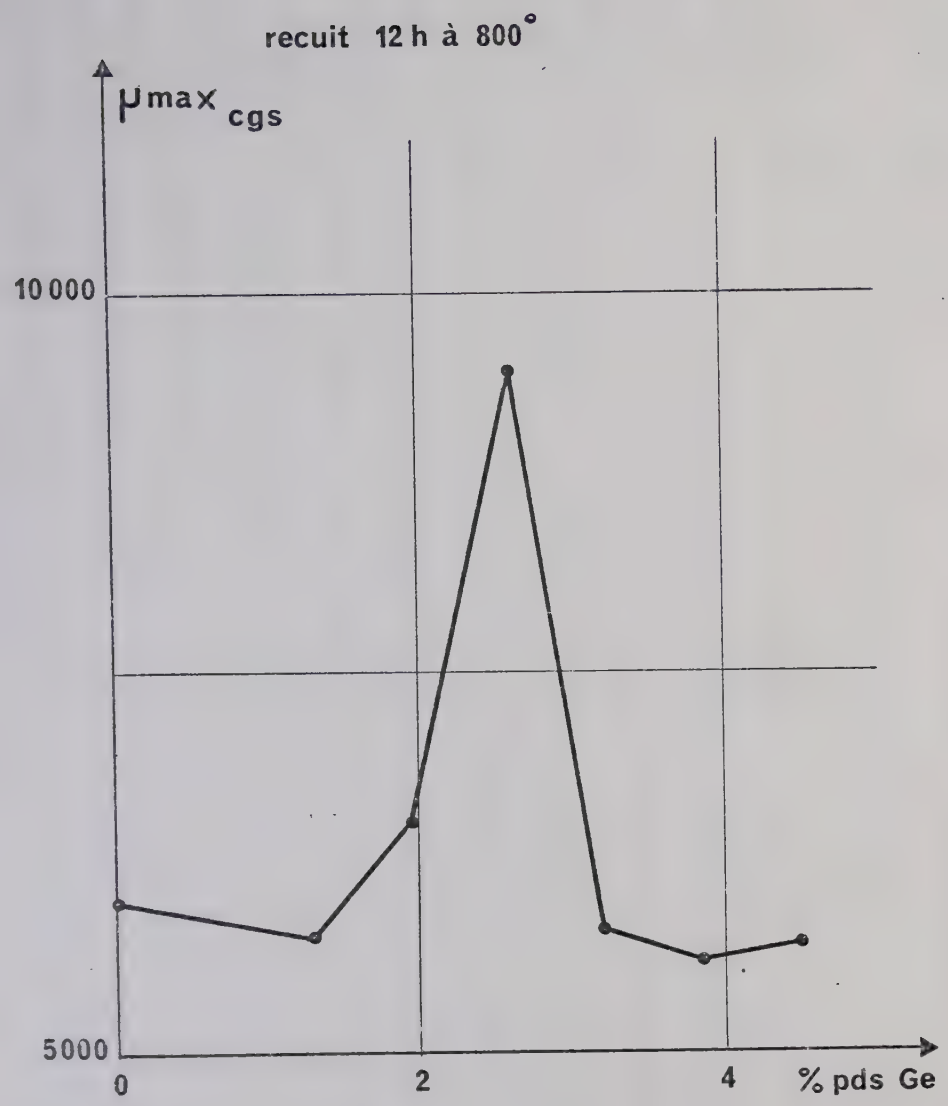


Fig 23

Perméabilité maximum des tôles fer-germanium



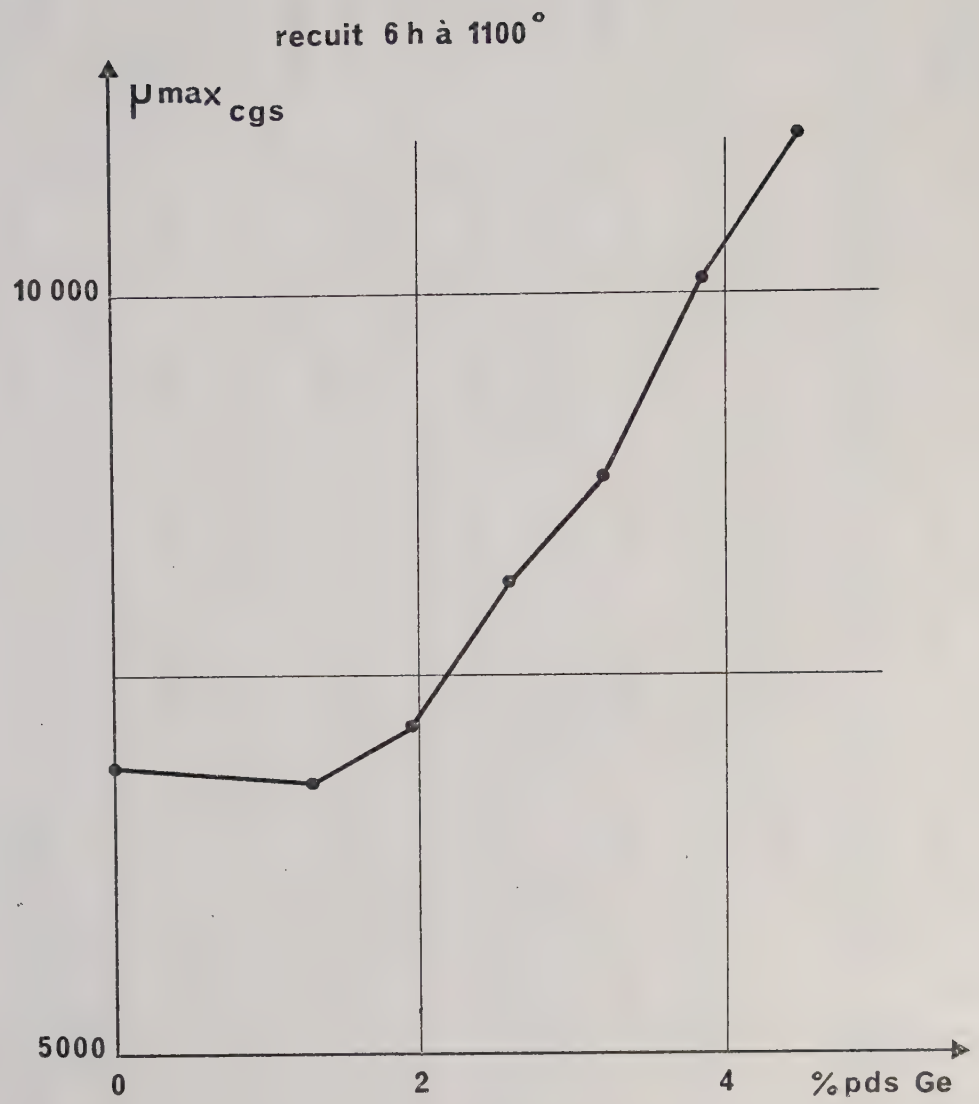


Fig 24

CARACTERISTIQUES MAGNETIQUES DES TÔLES FER-GERMANIUM

Grandeurs \ Teneur en Ge % pds	0	1,30	1,94	2,58	3,22	3,86	4,50
	Recuit 12 h à 800° - Refroidissement 60°/h						
Perméabilité maximum	5.900	5.750	6.500	9.500	5.800	5.600	5.700
Induction à saturation en gauss	21.750	21.550	21.425	21.350	21.275	21.150	21.050
Induction à 20 oersteds	15.300	15.250	15.325	15.375	15.350	15.275	15.250
Champ coercitif pour un champ maximum de 20 oe	0,90	1,05	1,00	0,82	0,83	0,89	0,92
Induction rémanente	10.325	10.300	10.350	10.350	10.300	10.275	10.325
	Recuit 6 h à 1100° - Refroidissement 60°/h						
Perméabilité maximum	6.900	6.800	7.150	8.100	8.800	10.100	11.050
Induction à saturation en gauss	21.800	21.625	21.550	21.425	21.350	21.275	21.150
Induction à 20 oersteds	14.900	14.800	14.825	14.950	15.200	15.300	15.350
Champ coercitif pour un champ maximum de 20 oe	0,51	0,55	0,52	0,48	0,49	0,55	0,53
Induction rémanente	8.900	8.725	8.700	8.725	8.800	8.850	8.875

Tableau IV

la transformation α/γ , comme le montre la figure 25 page 72, Ubelacker (16). L'élévation de la température de recuit sous hydrogène a, dans ce cas, deux effets antagonistes : l'un bénéfique pour les propriétés magnétiques, purification du métal et grossissement du grain, l'autre défavorable, changement de structure engendrant des défauts de faible énergie, donc stables.

Le passage α/γ est d'autant plus nocif, qu'il se situe à plus basse température, car la mobilité des atomes étant plus faible, les défauts se répartissent moins bien et la relaxation des contraintes s'effectue moins facilement.

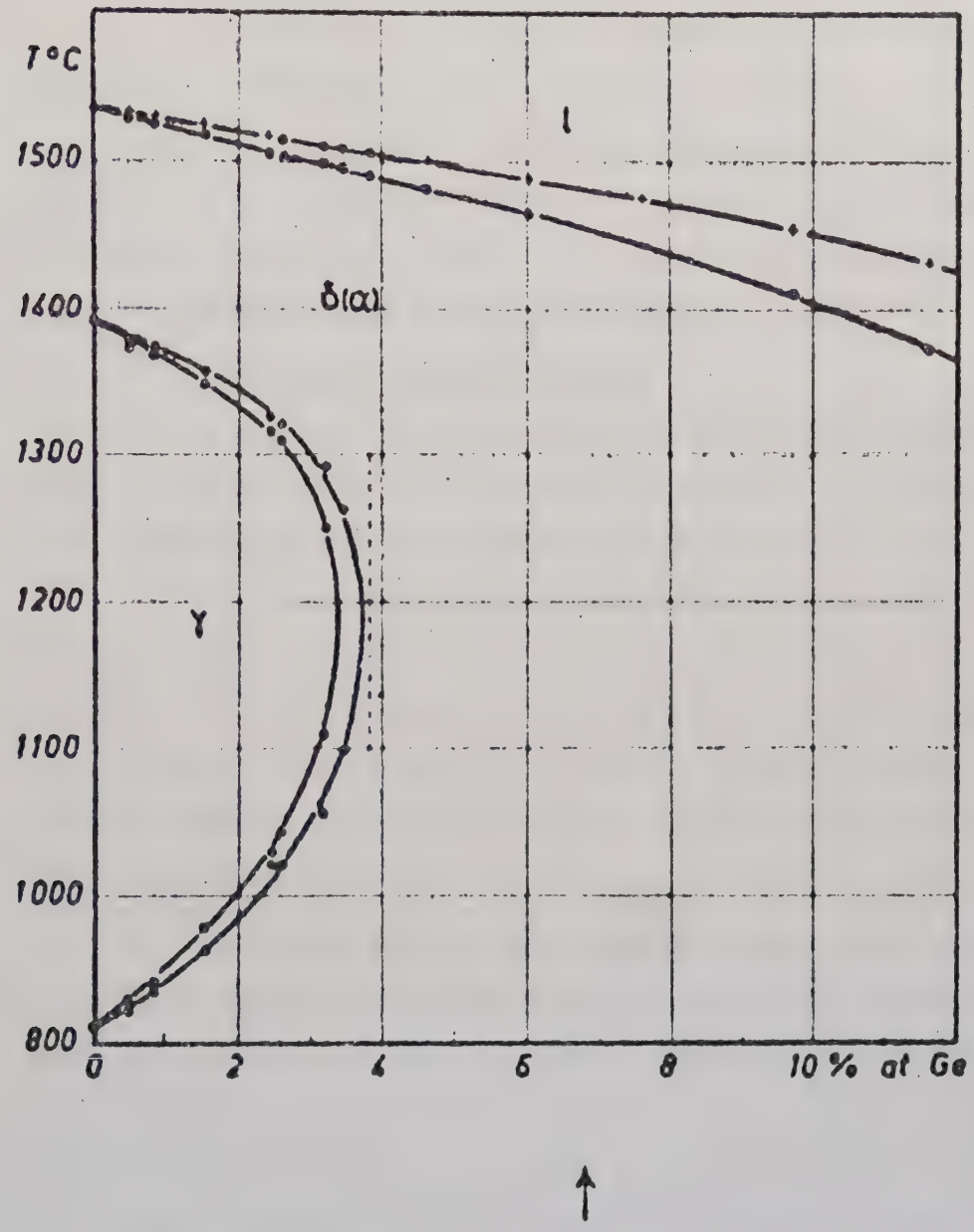
Il est donc naturel de voir la perméabilité maximum augmenter avec la teneur en germanium. Les champs coercitifs sont inférieurs à ceux mesurés pour le recuit à 800°, phénomène qui s'explique par la purification du métal et le grossissement du grain.

Les caractéristiques magnétiques des tôles fer-germanium sont moins bonnes que celles des tôles fer-silicium du commerce. La très forte oxydation observée lors du laminage à chaud, d'autant plus nocive que le lingot est de petites dimensions, nous semble être une des raisons des faibles performances de ces tôles. Un forgeage eut sans doute été préférable.

Il semble également que le processus de laminage à froid appliqué n'ait pas développé la texture la plus favorable aux propriétés magnétiques.

En conclusion, devant les difficultés rencontrées lors de la préparation des tôles par fusion, nous avons obtenu de coopérer avec les forges Creusot-Loire pour poursuivre cette étude, le centre de recherches d'Imphy se consacrant à l'étude de tôles élaborées par fusion, nous à l'étude de tôles obtenues par frittage.

...



— *Diagramme de phases Fe-Ge entre 0 et 12 % de Ge.*

Fig 25

III. ETUDE DE TÔLES FER-GERMANIUM OBTENUES PAR FRITTAGE

1. Préparation des tôles

Nous avons essayé deux méthodes de préparation des lingots : frittage après compression des poudres, frittage sans compression.

a) Frittage après compression

Les éléments pulvérulents, réduits par l'hydrogène, sont mélangés mécaniquement dans les proportions désirées. Le mélange est comprimé dans une matrice de section rectangulaire à une pression de 15 t/cm^2, puis fritté à 700° pendant 24 heures sous hydrogène purifié. Un second recuit à 1100° est alors pratiqué pendant trois jours afin d'assurer un frittage le plus complet possible.

b) Frittage sans compression

Le mélange de poudres est placé en coffret d'alumine et porté à 700° sous hydrogène purifié pendant 24 heures. Les lingots, déjà compacts, sont démoulés et recuits à 1100° pendant trois jours.

Nous avons constaté que le laminage s'effectuait plus facilement pour les lingots frittés sans compression. D'autre part, lorsque les poudres ne sont plus comprimées, il doit subsister plus longtemps une porosité ouverte, ce qui permet une meilleure purification par l'hydrogène, de l'âme du lingot. C'est pour ces deux raisons que nous avons choisi d'opérer sans compression.

Les lingots frittés, d'un poids d'environ 20 g, sont usinés à la fraiseuse de façon à les rendre parallélépipédiques. Un laminage à froid, par faibles passes, est alors pratiqué ; pour ce faire, le lingot est placé entre deux tôles de laiton afin de faciliter le corroyage. Un taux de réduction de 40 % est atteint. Les alliages laminés sont ensuite placés 24 heures à 850° sous hydrogène. Un laminage final est effectué jusqu'à une épaisseur de 0,3 mm, ce qui correspond à un taux de réduction de 80 %. Les tôles sont enfin usinées en bandes de 210 x 8 mm, à la fraiseuse.

Trois recuits, sous hydrogène purifié, ont été appliqués successivement :

...

- 24 heures à 800°, refroidissement dans le four débranché ;
- 70 heures à 1000°, refroidissement de 60°/heure ;
- 24 heures à 1100°, refroidissement de 60°/heure.

Nous avons volontairement choisi des durées de recuit très supérieures à celles nécessaires pour assurer la recristallisation, afin d'essayer de diminuer la porosité résiduelle. Un contrôle par micrographie a révélé que cette dernière était très faible.

Un dosage par fluorescence X a montré que les écarts, par rapport à la composition visée, sont inférieurs à 0, 05 % pds Ge, en valeur absolue.

2. Propriétés physiques des tôles fer-germanium

a) Les densités ont été mesurées. Les valeurs trouvées sont reportées sur la figure 26 page 75.

b) La courbe de la résistivité en fonction de la concentration en germanium est représentée sur la figure 27 page 76. Les valeurs trouvées sont comparables à celles obtenues avec les tôles fer-germanium élaborées par fusion.

c) Entre chaque recuit, les caractéristiques magnétiques ont été déterminées au perméamètre Iliovici, modifié de façon à permettre l'examen d'une seule tôle au lieu d'une trentaine. Les résultats des mesures figurent dans le tableau V page 77.

La figure 28 page 78 représente l'évolution de la perméabilité maximum, en fonction de la teneur en germanium et ceci pour les trois recuits considérés.

Il ressort de l'examen des caractéristiques magnétiques, les faits suivants :

- les tôles frittées présentent des propriétés magnétiques "douces" meilleures que celles des tôles obtenues à partir de lingots fondus. Trois raisons à cette amélioration peuvent être avancées : la qualité du fer employé est supérieure dans le cas du frittage (fer ex-carbonyle au lieu de fer OH), l'étape du laminage à chaud qui oxydait fortement le métal

...

Densités des tôles fer-germanium obtenues par frittage

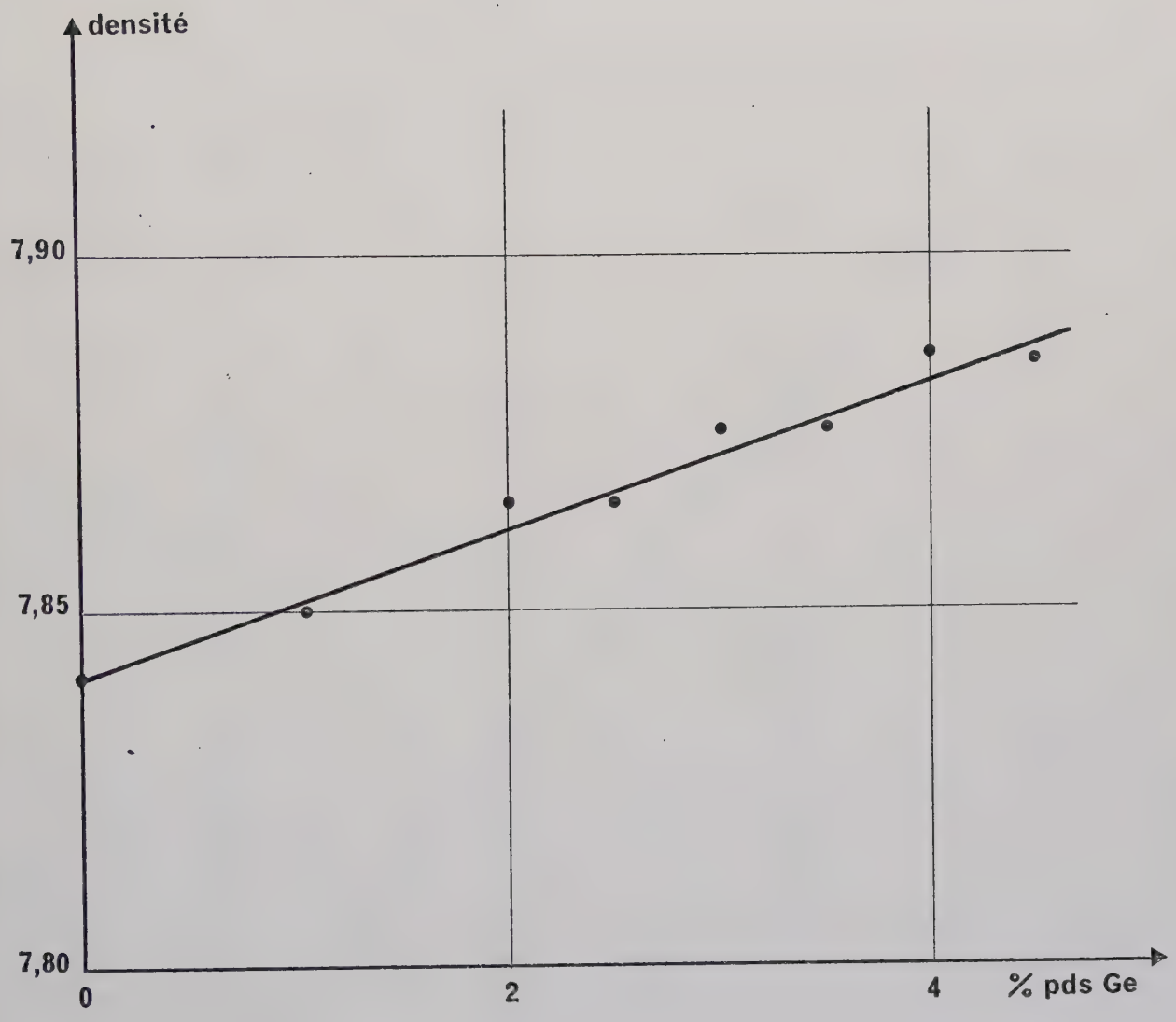


Fig 26

Résistivité des tôles fer-germanium obtenues par frittage

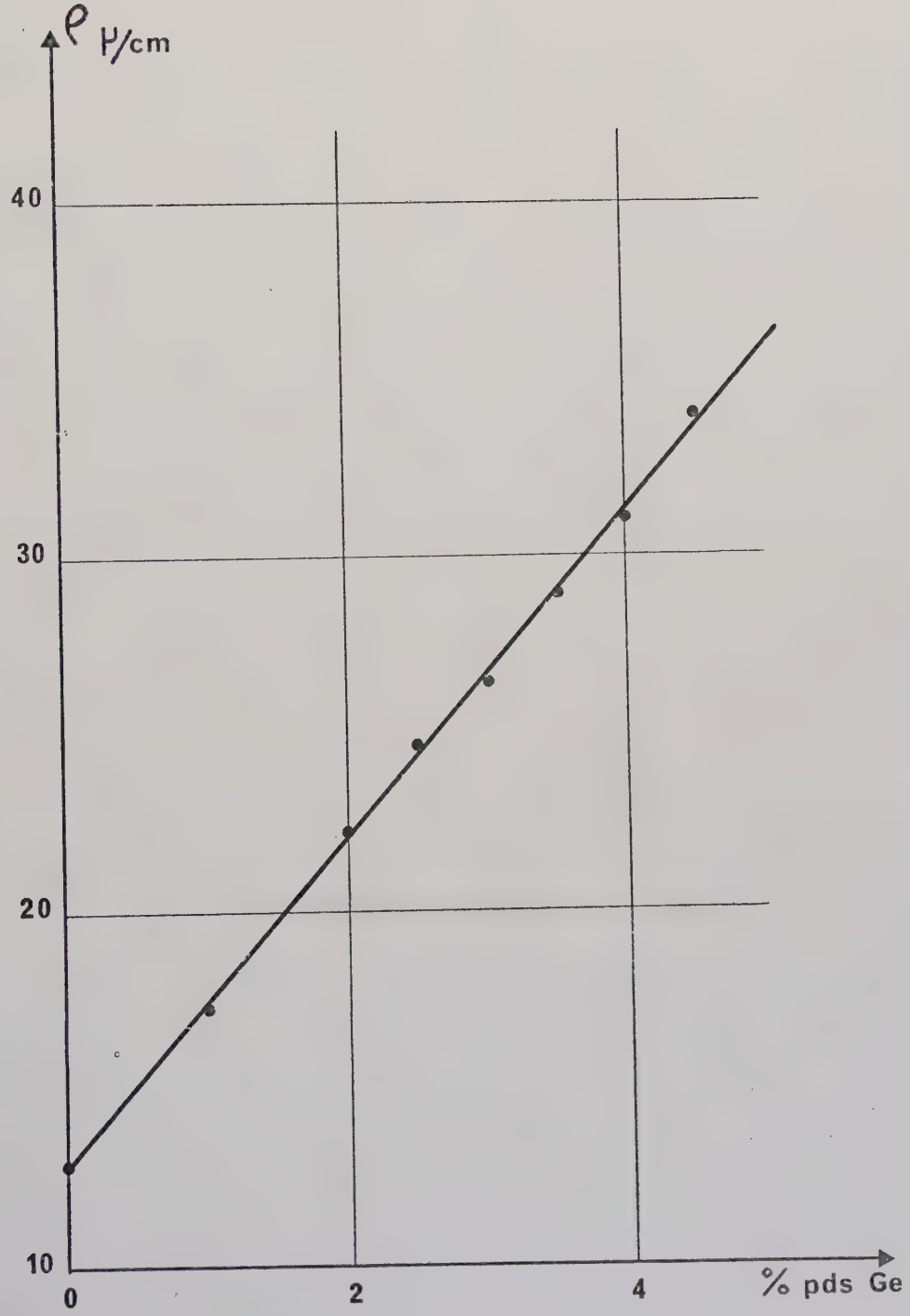


Fig 27

CARACTERISTIQUES MAGNETIQUES DES TOLES FER-GERMANIUM FRITTEES

Teneur en Ge % pds / Grandeurs	0	1	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Recuit 24 h à 800° - Refroidissement four débranché								
Perméabilité maximum	6.150	6.700	6.150	15.300	11.500	10.700	9.350	8.250
Champ coercitif pour un champ maximum de 20oe	1,00	1,05	1,30	0,48	0,48	0,62	0,56	0,56
Induction rémanente	15.000	13.850	15.200	12.450	11.000	14.400	8.750	10.900
Recuit 70 h à 1000° - Refroidissement 60°/h								
Perméabilité maximum	15.100	11.900	11.150	14.500	18.050	13.000	9.850	9.600
Recuit 24 h à 1100° - Refroidissement 60°/h								
Perméabilité maximum	14.350	12.800	14.100	14.100	15.100	12.900	15.150	17.050
Champ coercitif pour un champ maximum de 20œ	0,27	0,29	0,30	0,26	0,25	0,21	0,25	0,25
Induction rémanente	8.550	7.450	8.100	8.650	8.450	8.200	6.900	6.550
Induction à saturation en gauss	21.500	21.100	20.650	20.600	20.900	20.850	20.250	20.100

Tableau V

Perméabilité maximum des tôles fer-germanium obtenues par frittage

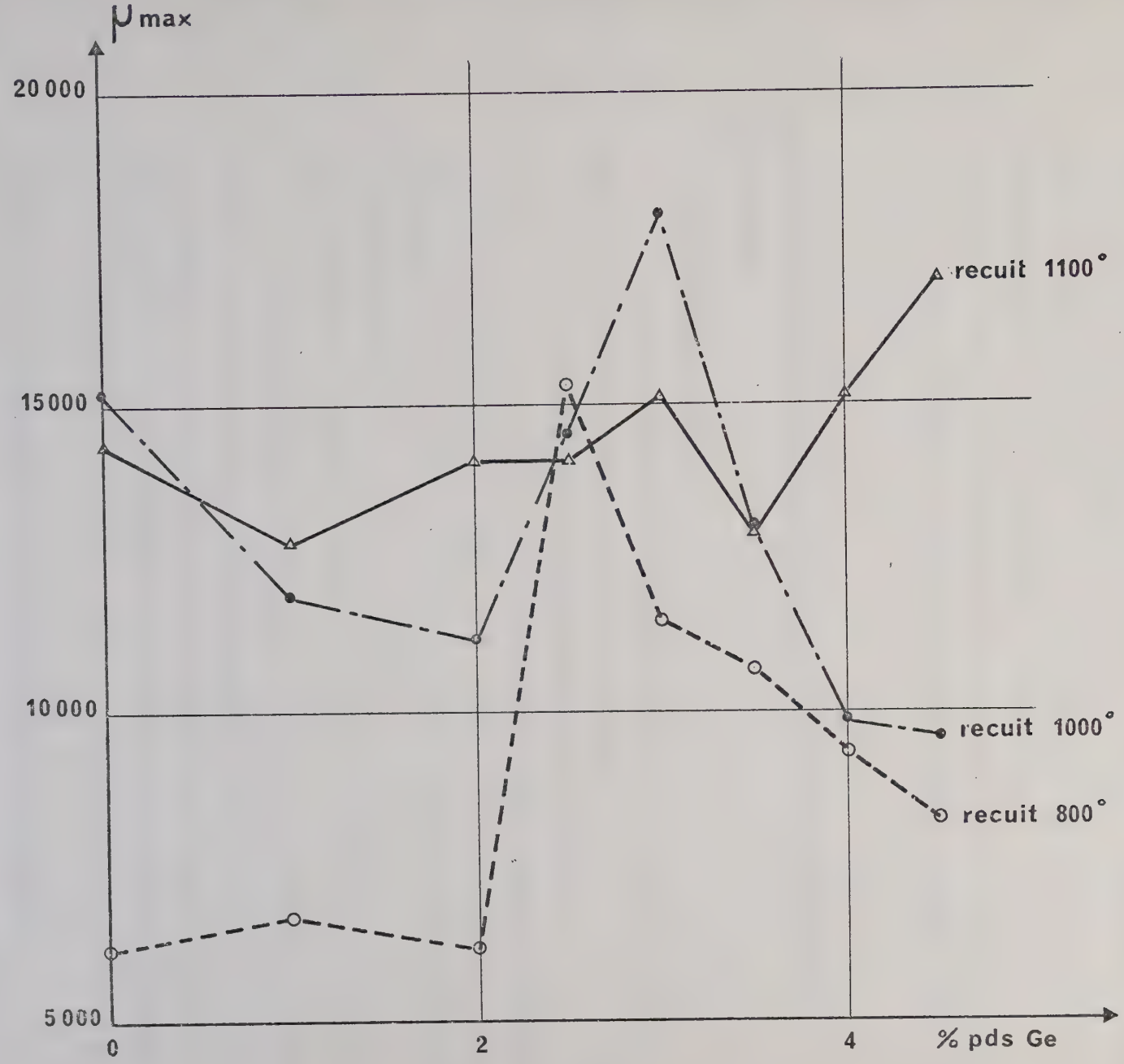


Fig 28

est supprimée, le lingot étant de plus petite taille, il est mieux purifié par l'hydrogène ;

- le pic de perméabilité maximum se déplace vers les fortes teneurs en germanium quand la température de recuit croît : 2, 5 % pds Ge pour 800°, 3 % pour 1000° et 4, 5 % pour 1100°. Ce fait est en accord avec ce qui a été dit pour les produits fondus. Le recuit à haute température est bénéfique aux alliages à forte teneur en germanium qui subissent la transformation α / γ à plus haute température ;
- le champ coercitif est nettement amélioré par recuit à haute température. La valeur minimum atteinte est 0, 21 oe pour une teneur de 3, 5 % pds Ge.

IV. ETUDE DE TÔLES FER-GERMANIUM-SILICIUM OBTENUES PAR FRITTAGE

1. Préparation des tôles

Elle est identique à celle employée pour les tôles fer-germanium, en ce qui concerne l'obtention des lingots.

La technique de laminage choisie est la suivante :

- laminage à froid avec un taux de réduction de 60 %. Recuit d'une heure à 750° sous hydrogène purifié ;
- laminage avec un taux de réduction de 70 %. Recuit d'une heure à 750° sous hydrogène ;
- laminage avec un taux de réduction de 40 %, à l'épaisseur de 0, 3 mm.

Cette technique est très proche de celle utilisée par le centre d'Imphy, à l'exclusion du stade de forgeage à chaud. Nous avons choisi ces conditions d'écrouissage afin de permettre une comparaison plus exacte entre les caractéristiques déterminées par les forges Creusot-Loire et les nôtres.

2. Propriétés physiques des tôles fer-germanium-silicium

a) La densité et la résistivité des tôles ont été mesurées. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

...

% pds Si	2	2	2	1	1	1	3
% pds Ge	1	2	3	2	3	4	0
Densité	7,70	7,73	7,75	7,77	7,79	7,80	7,67
Résistivité $\mu\Omega$/cm	40,2	44,2	48,4	34,2	38,1	42,4	46,3

Du point de vue de la résistivité, le silicium a un rôle favorable puisqu'il l'augmente davantage, à poids égal, que le germanium. Ceci est intéressant car les pertes par courant de Foucault sont inversement proportionnelles à la résistivité.

b) Les caractéristiques magnétiques ont été déterminées après les trois recuits dans l'hydrogène suivants :

- 6 heures à 850°, refroidissement dans le four débranché ;
- 6 heures à 1000°, refroidissement dans le four débranché ;
- 6 heures à 1100°, refroidissement dans le four débranché.

Un examen micrographique, mené après le dernier recuit, a montré qu'il subsistait une porosité résiduelle supérieure à celle enregistrée dans le cas des tôles fer-germanium.

Les valeurs des caractéristiques magnétiques se trouvent dans le tableau VI page 81.

Les performances les meilleures sont obtenues après recuit à 1100° pour des tôles contenant 2 % pds Ge et 1 % Si, et 3 % Ge et 1 % Si.

Les perméabilités maximum et les champs coercitifs atteignent respectivement les valeurs de 29.400 et 0,17 oe, 30.200 et 0,16 oe. Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec les tôles fer-germanium.

...

ALLIAGES FER-GERMANIUM-SILICIUM

Mesures effectuées au perméamètre Iliovici sur des tôles de 0, 3 mm d'épaisseur.

1. Recuit 6 heures à 850° sous hydrogène. Refroidissement dans le four débranché

Ge %	Si %	μ max	H_c (oe)	Br (gauss)	B (gauss) H = 10 oe
1	2	8.700	0, 80	14.200	15.500
2	2	8.900	0, 73	14.300	15.500
3	2	8.300	0, 66	13.800	15.200
2	1	11.000	0, 60	13.900	15.700
3	1	11.300	0, 50	13.700	16.000
4	1	10.800	0, 53	14.000	15.800
0	3	7.900	0, 85	13.300	15.400

2. Recuit 6 heures à 1000° sous hydrogène. Refroidissement dans le four débranché

Ge %	Si %	μ max	H_c (oe)	Br (gauss)	B (gauss) H = 10 oe
1	2	21.200	0, 22	13.600	16.400
2	2	16.300	0, 31	13.800	16.500
3	2	17.200	0, 29	13.500	16.100
2	1	22.100	0, 21	13.800	16.600
3	1	23.700	0, 21	13.700	16.500
4	1	17.900	0, 28	13.400	16.200
0	3	16.400	0, 31	13.700	16.300

3. Recuit 6 heures à 1100° sous hydrogène. Refroidissement dans le four débranché

Ge %	Si %	μ max	H_c (oe)	Br (gauss)	B (gauss) H = 10 oe
1	2	27.100	0, 18	13.500	16.500
2	2	19.300	0, 26	13.200	16.600
3	2	20.200	0, 25	13.300	16.600
2	1	29.400	0, 17	13.700	16.700
3	1	30.200	0, 16	13.500	16.600
4	1	23.400	0, 21	13.000	16.100
0	3	26.800	0, 19	13.400	16.600

Tableau VI

V. COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DES TÔLES FRITTEES ET DES TÔLES FONDUES

Il ressort de la comparaison entre les résultats obtenus par les forges Creusot-Loire sur des tôles fer-germanium et fer-germanium-silicium élaborées à partir de lingots fondus, et les résultats relatifs à des tôles obtenues par frittage, que la supériorité revient aux tôles d'alliages fondus.

Le tableau suivant regroupe les meilleures performances enregistrées sur les alliages préparés par fusion et par frittage :

	Tôles fer-germanium		Tôles fer-germanium-silicium	
	Fondues	Frittées	Fondues	Frittées
μ_{max}	45.000	18.050	60.000	30.200
H_c oe	0,13	0,21	0,095	0,16

Parmi les causes responsables,des caractéristiques inférieures des matériaux frittés, nous trouvons les deux suivantes :

- le processus de laminage choisi n'a vraisemblablement pas permis de développer la texture optimale ;
- il subsiste une légère porosité qui joue le même rôle que les inclusions non magnétiques et qui concourt au durcissement magnétique selon la théorie de Néel. Un laminage à chaud permettrait peut-être de ressouder les pores mais nous avons travaillé sur de trop petits lingots pour envisager cette technique qui provoquerait une oxydation interne trop importante.

...

VI. CONCLUSION

a) L'avantage primordial des alliages fer-germanium-silicium sur les alliages fer-silicium réside dans la bien meilleure malléabilité des ternaires. Des tôles de 0,02 mm ont pu être élaborées, ce qui est très intéressant pour la réalisation de transformateurs travaillant en impulsion.

Les caractéristiques magnétiques des alliages ternaires sont comparables à celles des fer-silicium orientés. Il aurait été possible de dépasser les performances de ces derniers en augmentant la teneur en germanium, mais ce n'est guère intéressant pour des réalisations industrielles, étant donné le prix élevé du germanium. Il eut été également possible d'améliorer les propriétés magnétiques des tôles ternaires en déterminant les conditions d'orientation des grains, mais cette étude n'a pas été entreprise du fait de l'existence de facteurs par trop défavorables à l'emploi du germanium.

b) Il a été établi qu'à concentration atomique égale, le germanium et le silicium jouent le même rôle du point de vue de la résistance électrique. Ce fait entraîne deux conséquences qui ne sont pas en faveur de l'addition de germanium. A teneur pondérale en substituant égale, la résistivité des ternaires est plus faible que celle des fer-silicium, ce qui engendre des pertes par courant de Foucault supérieures dans les fer-silicium-germanium.

A concentration atomique égale, le germanium est deux fois et demi plus lourd que le silicium et l'excédent de poids, dû au germanium, est souvent un handicap important.

Enfin, le germanium est plus cher que le silicium, ce qui est une limitation à son emploi.

C'est pour ces raisons qu'aucune demande de brevet n'a été déposée, la position des fer-silicium orientés sur le marché restant, à l'heure actuelle, trop forte.

BIBLIOGRAPHIE

1 F. WEVER, Arch. Eisenhüttenw., 1928, 2, 739-746.

2 K. RUTTEWIT et G. MASING, Z. Metallkunde, 1940, 32, 52-61.

3 F. LAVES et H. J. WALBAUM, Z. Angew Minel., 1941, 4, 17-46.

4 H. J. WALBAUM, Z. Metallkunde, 1943, 35, 218-221.

5 L. CASTELLIZ, Monatsh. Chem., 1953, 84, 765-776.

6 M. HANSEN et K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, p. 658, Mc Graw-Hill Book Company, 1958.

7 A.K. SHTOL'TS et P.V. GEL'D, Fiz. Met. Metalloved., 1961, 12, n° 3, p. 462.

8 P. LECOCQ, Thèse ORSAY, 1962.

9 H. CHESSIN, S. ARAJS, R. COLVIN et D.S. MILLER, J. Phys.Chem. Solids, 1963, 24, 261-273.

10 T. INOKUMA, J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, n° 2, 289-291.

11 R.I. JAFFEE, E.W. McMULLEN et B.W. GONSER, Trans.Am. Electro. Chem. Soc., 1946, 89, 277-289.

12 International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1952.

13 M.J. COOPER, Acta Cryst., 1963, 16, 1067-1069.

14 J.C. BERNIER, Thèse PARIS, 1965.

15 M. FALLOT, Ann. Phys. (Paris), 1936, 6, 343-355.

16 E. UBELACKER, Thèse ORSAY, 1966.

17 G. CIZERON, Thèse ORSAY, 1967.

18 J.P. TURBIL, Y. BILLIET et A. MICHEL, C.R. Acad. Sc. Paris, 1969, 269, 309-311.

19 K. KANEMATSU et T. OHOYAMA, J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, n° 2, 236-242.

20 S. ARAJS, Phys. Status Solidi, 1965, 11, 121-126.

21 J.P. TURBIL et G.A. FATSEAS, C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 263, 807-809.

...

22 G.A. FATSEAS et P. LECOCQ, C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 262, p. 107.

23 F. LIHL et H. EBEL, Arch. Eisenhüttenwes, 1961, 32, 489-491.

24 A. GEMPERLE , Phys. Status Solidi, 1968, 30, 541-550.

25 J. HOWARD, Metallurgia, 1966 , 74, n° 445, 223-228.

26 D.F. BOLTZ et M.G. MELLON, Anal. Chem. 1947, 19, 873-877.

27 H. HOLNESS, Anal. Chim. Acta, 1948, 2, 254-260.

28 J.P. LABBE', Mikrochimica Acta, 1962 , 1-2, 283-288. Mikrochimica Acta, 1964, 2-4, 298-302.